

Contribution à l'Etude des Activités de surface
des solutions aqueuses de certains sels
de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue

PAR

PIERRE VERTADIER

JURY : { MM. RÉGNIER, Président.
JANOT }
VALETTE } Assesseurs.

POITIERS
IMPRIMERIE L'UNION

1943

Contribution à l'Etude des Activités de surface
des solutions aqueuses de certains sels
de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue

PAR

PIERRE VERTADIER

JURY : { MM. RÉGNIER, Président.
 { JANOT
 { VALETTE } Assesseurs.

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, O I.
H. HERISSEY, *Assesseur*, O. ✱, O I.
H. J. LIONNET, *Secrétaire*, O I.

PROFESSEURS

MM. DAMIENS, O. ✱, O I.	Chimie Minérale.
HERISSEY, O. ✱, O I.	Chimie Biologique.
SOMMELET, ✱, O I.	Chimie Organique.
FABRE, ✱, O I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, O I.	Zoologie.
DELABY, ✱, O I.	Pharmacie Chimique.
PICON, ✱, O I.	Physique.
MASCRE, ✱, O I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
BACH, ✱, O I.	Botanique.
FLEURY, O I.	Chimie Analytique.
REGNIER, O I.	Microbiologie.
JANOT, O A.	Pharmacie Galénique.

Doyens honoraires : MM. RADAIS, O. ✱, O I. — GUERIN, O. ✱, O I.

Professeurs honoraires :

MM. DELÉPINE, O. ✱, O I et LEBEAU, O. ✱, O I, Membres de l'Institut.
PERROT, C. ✱, O I, COUTIERE, O. ✱, O I et BOUGAULT,
O. ✱, O I. LUTZ, ✱, O I.
GORIS, O. ✱, O I.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. BEDEL, ✱, O I.	Minéralogie. — Législation et déontologie pharmaceutiques.
CHARONNAT, O I.	Hydrologie et Hygiène.
VALETTE, O A.	Cryptogamie et technique microbiologi- que. Pharmacodynamie.
FONTAINE	Histoire naturelle.
GUILLOT	Sciences physiques et chimiques.
PARIS	Sciences naturelles.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, O A, trav. pratiques de	Chimie générale et pharma- ceutique.
1 ^{re} année	
GAUTIER, O A, trav. pratiques de	
2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique.
N.	Micrographie.
CORRIEZ, O A.	Physique.
DAVID, O I.	Microbiologie.
COURTOIS	Chimie biologique, Broma- tologie et Pharmacie chi- mique.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, O A.

Bibliothécaire : M^{lle} LAVAUD, O A.



FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Nom du Candidat : **VERTADIER.**

Prénom : **Pierre.**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : 79.

VERTADIER (Pierre).

Contribution à l'étude des activités de surfaces des solutions aqueuses de certains sels de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Poitiers, Imprimerie l'Union, in-8° raisin, 176 pages.

Tb. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1943, Série Univ. n° 79.

VERTADIER (Pierre).

Contribution à l'étude des activités de surface des solutions aqueuses de certains sels de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Poitiers, Imprimerie l'Union, in-8° raisin, 176 pages.

Tb. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1943, Série Univ. n° 79.

VERTADIER (Pierre).

Contribution à l'étude des activités de surface des solutions aqueuses de certains sels de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Poitiers, Imprimerie l'Union, in-8° raisin, 176 pages.

Tb. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1943, Série Univ. n° 79.

VERTADIER (Pierre).

Contribution à l'étude des activités de surface des solutions aqueuses de certains sels de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Poitiers, Imprimerie l'Union, in-8° raisin, 176 pages.

Tb. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1943, Série Univ. n° 79.

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

A Monsieur le Professeur J. RÉGNIER
Professeur de Microbiologie à la faculté de Pharmacie

*A qui nous devons le sujet de cette thèse, et qui n'a cessé de nous guider
dans nos recherches, en témoignage de notre sincère reconnaissance et de
notre profond respect.*

A Monsieur le Professeur JANOT

Professeur de Pharmacie Galénique à la faculté de Pharmacie

*Qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse, en témoignage de
notre respectueuse gratitude,*

A Monsieur VALETTE

Maître de conférences à la faculté de Pharmacie

En hommage respectueux et reconnaissant.

A Monsieur R. DAVID

Chef de travaux pratiques de Microbiologie à la faculté de Pharmacie

*Qui a bien voulu nous honorer de sa confiance, en témoignage de notre
respectueuse reconnaissance.*



ERRATA

Par suite des circonstances actuelles, nous avons été obligé de faire imprimer ce travail en province et de le remanier, en partie, pour en réduire la partie bibliographique. Il en est résulté un assez grand nombre d'erreurs typographiques que notre inexpérience ne nous a pas permis d'éviter et dont nous nous excusons auprès du lecteur. En conséquence nous le prions de ne pas tenir compte des numéros attribués aux références bibliographiques et de se reporter directement à la table bibliographique établie par ordre alphabétique et nous rectifions ci-dessous les fautes importantes :

page 9, ligne 14 : lire « dissociation hydrolytique ».

page 12, ligne 1 : remplacer « Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie » par « Professeur de Zoologie appliquée à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien des Hôpitaux ».

page 24, ligne 26 : remplacer « comme » par « connu ».

page 28, ligne 12 : lire « l » et non « I ».

page 30, ligne 16 : lire « quand cette méthode est appliquée ».

page 32, ligne 22 : lire « $t_{1,2}$ » et non « t 1,2 ».

page 34, ligne 2 : lire « $\frac{r}{\sqrt{1/2}}$ » et non « $\frac{2}{\sqrt{1/2}}$ ».

page 40, ligne 25 et 26 : lire « De plus l'adsorption doit être facteur du temps de contact ; nulle à 0 minute elle ira en augmentant ».

page 57, ligne 8 : lire « $-C^6H^4$ » et non « C^6H^5 ».

page 57, ligne 18 : lire « $CH^3 - CH$ » et non « $CH^3 - CH^2$ ».

page 59, ligne 38 : lire « Mesure des pH ».

page 67, tableau 3 : lire « solution à 0,866 o/o de base ».

page 71, lire « 1°, 2°, 3° » et non « 1 o/o, 2 o/o, 3 o/o ».

page 75, tableau 11^e colonne, ligne 19 : lire « 1,0019 » et non « 4,0019 ».

15^e colonne, ligne 10 : lire « 1,0073 » et non « 130073 ».

page 77, ligne 6 : lire « concentration $M/10$ » au lieu de « concentration $M \times 10$ — ».
supprimer les lignes 18 à 23 et remplacer le bas de la page par le texte suivant :

« Nous donnons ci-dessous le tableau détaillé des concentrations et des logarithmes correspondants :

27,25	pour 100	correspond à $M/10$	a pour logarithme $\log M-1$
5	pour 100	— $M/54,5$	— $\log M-1,73640$
4	pour 100	— $M/68,1$	— $\log M-1,83315$
3	pour 100	— $M/90,8$	— $\log M-1,95809$
2,5	pour 100	— $M/109$	— $\log M-2,03743$
2	pour 100	— $M/136,25$	— $\log M-2,13436$
1,5	pour 100	— $M/181,7$	— $\log M-2,25935$
1	pour 100	— $M/272,5$	— $\log M-2,43537$
0,75	pour 100	— $M/363,4$	— $\log M-2,56038$
0,50	pour 100	— $M/545$	— $\log M-2,73640$
0,375	pour 100	— $M/726,6$	— $\log M-2,8613$
0,25	pour 100	— $M/1090$	— $\log M-3,03743$
0,125	pour 100	— $M/2180$	— $\log M-3,33846$
1/16	pour 100	— $M/4360$	— $\log M-3,63949$
1/32	pour 100	— $M/8720$	— $\log M-3,94052$
1/64	pour 100	— $M/17440$	— $\log M-4,24155$
1/128	pour 100	— $M/34880$	— $\log M-4,54258$

page 103, ligne 15 : lire « Novocaïne (chlorhydrate) ».

page 106, ligne 19 : lire « interface eau distillée ».

page 106, ligne 22 : lire « abaissement de la tension superficielle à la surface contre l'air ».

page 106, ligne 26 : lire « abaissement de la tension interfaciale ».

page 106, remplacer les lignes 29 à 40 par les suivantes :

« Ces rapports sont beaucoup plus importants pour les tensions interfaciales que pour les tensions superficielles ; 7,5 fois plus pour le citrate (tension superficielle 73 dynes, tension interfaciale 17,8 dynes), 8 fois pour l'isobutyrate (tension superficielle 71,5 dynes, tension interfaciale 14,4 dynes) et seulement 4,9 fois plus pour le phénylpropionate (tension superficielle 68,3 dynes, tension interfaciale 12,3 dynes). Les différences de tensio-activité entre les diverses séries de sels s'atténuent sensiblement lorsqu'on passe à l'étude des tensions interfaciales et le phénylpropionate n'est plus que 3,4 fois plus actif que le chlorhydrate, alors qu'il l'était 28 fois plus lorsqu'on envisageait les tensions superficielles ».

page 110, lignes 19 et 20 : lire « passe de 1/41 à 1 % , à 1/11, 6 à 5 % . »

page 110, ligne 26 : lire « l'est plus que 3,5 fois à 5 % ».

page 110, lignes 27, 28 et 29 : lire « le rapport n'est plus que de 2,8 en moyenne à 5 % . L'augmentation de la tensio-activité est donc moindre..... »

page 112, ligne 25 : lire « p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol ».

page 125, ligne 39 : lire « égaux à 2 pour le citrate ».

page 133, ligne 27 : lire « millimètres » et non « centimètres ».

page 136, tableau N° 24 : lire « 0,1 Gr. » et non « 1 Gr. ».

page 150, ligne 4 : lire « une diminution d'autant plus marquée de leur tensio-activité que... »

page 153, ligne 5 : lire « 0 gr. 866 ».

page 153, ligne 22 : lire « chlorhydrate 73,8 dynes ».

page 154, ligne 15 : lire « l'influence *du vieillissement* ».

AVANT-PROPOS

De nombreuses recherches, parfois assez empiriques, ont été faites pour remédier aux altérations des solutions des sels de divers anesthésiques locaux, ou pour augmenter leur activité.

L'addition de substances antiseptiques acides ou de corps réducteurs alcalins a été préconisée pour empêcher l'altération des solutions de Chlorhydrate de para-aminobenzoyl-diéthyl-aminoéthanol pendant la conservation ou le vieillissement. La présence d'adrénaline, d'ions alcalins ou alcalino-terreux, en particulier de potassium renforce, d'après certains auteurs, le pouvoir anesthésique de la Novocaïne. Enfin certains sels d'acides faibles, comme le carbonate et surtout le borate de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol seraient plus actifs que le chlorhydrate correspondant, par suite de leur plus forte dissociation en solution aqueuse et de la mise en liberté d'une petite quantité de base « Novocaïne » particulièrement anesthésique.

D'un autre côté, on a cherché à augmenter l'activité des anesthésiques de synthèse en modifiant la formule de la base employée. La substitution d'un amino-alcool à un autre, l'allongement des chaînes carbonées ou l'introduction de groupements de renforcement (halogènes) ont permis d'obtenir de nouveaux composés particulièrement anesthésiques mais dont la toxicité est assez grande.

Jusqu'à ces derniers temps la théorie lipoïdique de la narcose semblait suffire pour expliquer les variations constatées dans les pouvoirs anesthésiques de ces différents produits. D'après cette théorie, la base anesthésique liposoluble agissait seule après son passage à travers les membranes cellulaires. L'acide combiné à la base avait pour seul but de permettre sa dissolution dans l'eau. Dans ces conditions le choix de l'acide importait peu ; si bien que les acides minéraux (chlorydrique, sulfurique) étaient toujours employés pour préparer les sels anesthésiques.

Grâce à une méthode de mesure des anesthésies produites sur la cornée du lapin (106), Monsieur le Professeur RÉGNIER a pu mettre en évidence, en 1933, le rôle important joué par l'acide salifiant la base dans l'action anesthésique de la cocaïne ou du para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (115-127). L'acide intervient dans l'intensité et, même, dans la nature de l'anesthésie, probablement parce que l'acide communique à la molécule saline des propriétés

physico-chimiques nouvelles susceptibles d'améliorer la pénétration ou la fixation de la base dans la cellule. Ainsi le pouvoir anesthésique des différents sels de para-amino benzoyldiéthylaminoéthanol, mesuré sur la cornée du lapin, est représenté par les chiffres suivants : (le pouvoir anesthésique du chlorhydrate de cocaïne étant pris comme unité) :

Phénylbutyrate 3,5 — phénylpropionate 1,3 — phénylacétate 1 — benzoate 0,9 — isobutyrate 1,3 — chlorhydrate 0,14 — citrate 0,07 (129).

Des résultats analogues furent obtenus en étudiant l'action de divers sels de la base « Novocaïne » sur le nerf (J. RÉGNIER et A. QUEVAUVILLER 134-139), sur les filaments mycéliens d'*Ascoïdéea rubescens* (J. RÉGNIER et A. QUEVAUVILLER 143), sur les cellules d'*Elodée Canadensis* (J. RÉGNIER, R. DAVID et S. BAZIN 119-120) et sur les épinoches (J. RÉGNIER, R. DAVID et R. SITRI 124-126).

Il est donc possible de renforcer le pouvoir anesthésique du para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol en remplaçant l'acide chlorhydrique par des acides organiques convenablement choisis, de préférence par des acides à noyaux benzéniques.

La théorie d'OVERTON-MEYER, qui attribue à la base seule le pouvoir de provoquer la narcose, est incapable de rendre compte des différences d'activité, ainsi constatées. Pour trouver une explication satisfaisante des faits observés, il était donc indispensable de s'appuyer sur les théories plus modernes de la narcose : théorie colloïdo-chimique, théorie de l'ultra-filtration, théorie de l'adsorption ou de la tensio-activité.

Avec un certain nombre de collaborateurs J. RÉGNIER a entrepris toute une série de recherches portant sur l'adsorption sur le charbon (121-123), la diffusion libre dans l'eau distillée (144-145), la dialyse à travers les membranes inertes (146-151) et le gonflement des gels (153).

Dans le cadre de ces travaux, nous avons été, chargé de compléter les premiers essais entrepris par J. RÉGNIER et R. DAVID (118) sur les tensions superficielles des solutions aqueuses de différents sels de para-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. En effet, la tension superficielle et les tensions interfaciales constituent le facteur primordial de la narcose, suivant les théories de TRAUBE, car elles permettent aux molécules tensio-actives de venir s'accumuler contre les surfaces solides ou liquides, particulièrement développées dans les cellules.

Nous avons donc dirigé nos recherches dans ce sens, nous appliquant à déterminer le plus exactement possible, les tensions superficielles contre l'air et les tensions superficielles contre l'huile d'olive des solutions de divers sels de para-aminobenzoyldiéthylaminoé-

thanol. L'influence de l'adsorption sur les surfaces solides, celles de la stérilisation et du vieillissement ont été également étudiées.

Après avoir rappelé très brièvement dans l'*Introduction*, les principales théories de la narcose, nous passerons en revue dans le *Premier Chapitre*, les méthodes utilisées pour la mesure des tensions superficielles et des tensions interfaciales et nous indiquerons en détail les techniques que nous avons employées : utilisation de la pipette de DUCLAUX et du tensiomètre de LECOMTE DU NOUY.

Dans le *Deuxième Chapitre*, après avoir donné les principaux caractères des sels employés et indiqué les précautions à prendre pour la préparation de leurs solutions, nous avons procédé à la mesure des tensions superficielles en examinant successivement l'influence de l'acide salifiant la base, l'influence de la concentration et celle du vieillissement de la solution. Après un repos de 24 heures nous avons également étudié les modifications de la tension superficielle provoquées par l'agitation de la solution.

Les tensions interfaciales à la surface de séparation eau-huile d'olive sont étudiées dans le *Troisième Chapitre*. En ce qui concerne les tensions interfaciales nous avons envisagé, comme dans le chapitre précédent, l'influence de l'acide combiné à la base et celle de la concentration des solutions. Nous mesurons aussi les tensions interfaciales de nos solutions après 20 minutes et 2 heures de contact avec l'huile.

Nous déterminons dans le *Quatrième Chapitre* l'importance de l'adsorption sur le verre par des mesures des tensions superficielles sur nos solutions conservées en présence de billes de verre ou de poudre de verre. Enfin les influences de la stérilisation et de la conservation sur les tensions superficielles de nos solutions sont également examinées.

Nous prions M. J. RÉGNIER, Professeur de Microbiologie à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien des Hôpitaux, Docteur en Médecine, qui nous a fait l'honneur de présider notre thèse, de bien vouloir accepter le témoignage de toute notre reconnaissance pour les directives qu'il n'a cessées de nous prodiguer, ainsi que pour la bienveillance avec laquelle il nous a reçu dans ses laboratoires de l'Hôpital AMBROISE-PARÉ. Qu'il trouve ici l'assurance de notre profond respect.

Nous sommes reconnaissant à M. JANOT, professeur de Pharmacie Galénique à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien des Hôpitaux, de la grande bienveillance qu'il nous a témoignée en acceptant de faire partie du jury de notre thèse.

Qu'il me soit permis de présenter mes remerciements à M. VA-

LETTE, Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie, qui a bien voulu examiner notre thèse et faire partie de notre jury.

Nous désirons associer M. R. DAVID, Chef de Travaux Pratiques de Microbiologie à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien des Hôpitaux, à ces marques de gratitude. Il nous a ouvert ses laboratoires de l'Hôpital BICHAT, et nous a guidé pendant tout notre travail. Nous lui gardons toute notre reconnaissance.

Je tiens à remercier et à assurer de ma gratitude, Mlle S. LAMBIN, Assistante à la Faculté de Pharmacie, Docteur ès Sciences, et M. A. QUEVAUVILLER, Assistant à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien supérieur, qui m'ont prodigué leurs conseils judicieux.

INTRODUCTION

Théories modernes de la Narcose

Il n'entre pas dans le cadre de ce travail d'exposer en détail les différentes théories de la perméabilité et l'application que l'on peut en faire au chapitre particulier de la narcose. On en trouvera l'exposé détaillé dans l'ouvrage de E. GEELHORN et J. REGNIER (49). Nous en rappelons simplement les données essentielles.

THÉORIE LIPOÏDIQUE D'OVERTON-MEYER

D'après OVERTON et MEYER, il existe à la surface des cellules une couche limitante de nature lipoidique dont les lipoides sont constitués, en grande partie, par le mélange Cholestérine-Lécithine. Lorsqu'une solution aqueuse est mise en contact avec cette couche, la rapidité du passage dans la cellule du corps dissous dépend du coefficient de partage de cette substance entre la phase aqueuse et la phase lipoidique.

Les organes ou les cellules les plus riches en graisse seraient donc susceptibles de renfermer la plus grande quantité de substances anesthésiques dissoutes, ce qui n'a nullement été prouvé. En effet, il a été possible de provoquer la narcose de substrats presque totalement privés de lipoides tels que le suc d'expression de levures, les enzymes digestives, etc...

De même les variations de la liposolubilité, sous l'influence de la température, devraient produire des modifications parallèles de l'activité anesthésique des solutions, alors que les résultats obtenus diffèrent surtout suivant les corps les concentrations et les organes mis en expériences.

Plus simplement il semble difficile et souvent impossible d'établir une proportionnalité simple entre les coefficients de partage huile-eau et les activités narcotiques des différents anesthésiques.

Il est évident d'autre part, que la couche limitante des cellules renferme d'autres substances que les seuls lipoides. Elle contient aussi des phosphatides et de l'albumine qui peuvent intervenir dans les processus de la perméabilité cellulaire.

Bien que les lipoides jouent certainement un rôle important dans le phénomène de la narcose, la théorie d'OVERTON-MEYER apparaît donc insuffisante pour rendre compte de tous les phénomènes observés. Il semble pourtant qu'elle puisse expliquer certains faits,

que nous pouvons constater avec les solutions des sels de la base « Novocaïne ».

C'est ainsi que le renforcement de l'activité anesthésique, provoqué par le remplacement de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, par ses homologues supérieurs se produit parallèlement à l'accroissement de la solubilité des nouvelles bases dans les lipoides. De même, les sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol les plus facilement dissociables en solution aqueuse doivent présenter des activités physiologiques renforcées. C'est ce qui se produit déjà avec les borate et carbonate. Le phénomène devient particulièrement net avec les solutions saturées de base « Novocaïne », préparées extemporanément qui, L. FOURAULT (41), sont 14,5 fois plus anesthésiques que celles de chlorhydrate. La base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, seule partie du sel soluble dans les lipoides, semble donc en être aussi la partie physiologiquement active.

Mais nous verrons que ces variations du pouvoir anesthésique peuvent aussi facilement être ramenées à des modifications des propriétés physiques de leurs solutions (par exemple de la tension superficielle). De toute façon la théorie lipoidique est incapable d'expliquer, à elle seule, les très grandes différences d'activité constatées par J. RÉGNIER et ses collaborateurs avec les divers sels organiques de la base « Novocaïne » dont les solutions présentent des pH. très voisins, compris entre 5,1 et 6,1 pour ceux que nous étudierons plus loin.

THÉORIE COLLOÏDO-CHIMIQUE DE HANSTEEN-CRANNER

Les couches cellulaires limitantes représentent un système colloïdal. Le dispersant est formé de phosphatides insolubles dans l'eau, demi-solides mais hydrophiles et colloïdalement gonflables. La phase dispersée liquide est constituée par des phosphatides très voisins des précédents mais entièrement solubles dans l'eau.

Cette membrane cellulaire de nature colloïdale verrait sa perméabilité augmenter quand les facteurs extérieurs provoquent une dispersion partielle de ses particules, et diminuer par la précipitation de ces mêmes particules. Or ces phosphatides sont d'une très grande fragilité, c'est ainsi que l'abaissement du pH. provoque leur précipitation, alors que l'alcalinisation amène une dissolution partielle. Cette théorie apporterait donc une explication de la très grande activité anesthésique des solutions alcalinisées de Novocaïne qui pénètrent particulièrement vite à l'intérieur des cellules.

Si le passage des sels des solutions aqueuses vers l'intérieur des cellules est expliqué d'une certaine manière par la théorie colloïdo-chimique, il n'en est pas de même pour les différences énormes qui

sont constatées dans les vitesses de pénétration de ces sels. Il semble encore qu'il soit nécessaire de tenir compte, soit de la présence de lipoïdes dans les couches cellulaires limitantes, soit des phénomènes d'adsorption ou de tension superficielle décrits par TRAUBE.

THÉORIE DE L'ULTRA FILTRATION DE RUHLAND

En partant d'expériences effectuées sur des colorants basiques ou acides, l'auteur montre que les substances sont d'autant mieux fixées par les cellules qu'elles sont davantage dispersées dans leurs solutions. La grosseur des molécules du corps dissous serait donc le facteur le plus important pour expliquer son passage à l'intérieur des cellules. Les molécules seraient arrêtées par l'espèce d'ultra-filtre, que constitue la couche de phosphatides-albumines limitant les cellules, lorsque leurs diamètres sont plus grands que ceux des pores de ce filtre.

Cette théorie explique donc le passage de certaines molécules à l'exclusion d'autres, ainsi que les différences considérables qui existent entre les rapidités de ce passage. Mais de nombreux phénomènes secondaires viennent se surajouter à cette ultra-filtration.

C'est ainsi que le diamètre des pores intervient dans l'orientation des phénomènes qui se produisent au niveau des couches cellulaires limitantes. Quand ce diamètre est très grand les sels traversent les membranes par filtration, quand il diminue les phénomènes d'adsorption deviennent peu à peu primordiaux. Il serait d'ailleurs possible d'expliquer ainsi l'action anesthésique de produits incapables de traverser les ultra-filtres. Ils agiraient par fixation sur les parois de ces filtres en rétrécissant leurs pores, entravant ainsi la pénétration des autres sels nécessaires aux échanges cellulaires et à la vie.

Enfin, si les lipoïdes viennent se surajouter aux phosphatides-albumines dans les couches cellulaires, il devient nécessaire de tenir compte du passage des substances liposolubles suivant leurs coefficients de partage. Dès lors, toutes les critiques, formulées contre la théorie lipoïdique de la narcose, peuvent être retenues.

THÉORIE DE L'ADSORPTION OU DE LA TENSION SUPERFICIELLE DE TRAUBE.

D'après TRAUBE les vitesses de passage des substances dans la cellule sont d'autant plus grandes que leurs tensio-activités sont plus fortes. En effet, plus la tensio-activité d'une substance est intense, plus la force qui la pousse hors de la solution est grande, et moins la capacité d'attraction de cette substance pour l'eau est forte. TRAUBE nomme cette dernière force : la pression d'adhésion.

Du point de vue particulier des substances anesthésiques, TRAUBE (172) a montré que les substitutions d'ions « H » par des radicaux « CH² » ou par des chaînes ramifiées, provoquent des modifications parallèles de la tension superficielle et du pouvoir narcotique. Il établit une relation mathématique entre ces deux facteurs, ce qui ne pouvait se faire avec les coefficients de partage.

KOPACZEWSKI (77) montre que les principaux anesthésiques généraux abaissent les tensions superficielles de l'eau et du sérum humain, mais il ne peut établir de parallélisme entre ces abaissements et les puissances narcotiques correspondantes.

De même il existerait pour chaque espèce de cellule, une tension superficielle déterminée pour laquelle la perméabilité des couches limitantes subirait une importante variation. CZAPEK (25) précise que cette tension superficielle est la même pour tous les anesthésiques solubles dans l'eau quelque puissent être les quantités de sel nécessaires pour la provoquer.

ABELIN (2) a montré que la base Phényléthylamine a un pouvoir anesthésique plus intense que ses sels alors que sa tension superficielle est la plus basse et son pH. le plus élevé. Cette remarque est importante, car on pourrait envisager une explication identique (abaissement de la tension superficielle) pour le renforcement du à l'alcalinisation des solutions de « Novocaïne ».

Des faits du même ordre ont été établis par J. RÉGNIER et G. VALETTE (154-155) pour la Cocaïne et par P.-H. KING, J. LOWE HALL, A.-C. ANDREWS et H.-L. COLE (76) pour les solutions aqueuses de certains anesthésiques. Cependant J.-H. GARDNER et J. SEMB (47) et K.-H. MEYER (93) n'observent aucun lien entre le pouvoir anesthésique d'un corps et sa tensio-activité. Au contraire les variations parallèles du pH. de la tension superficielle et de l'activité anesthésique les amènent à se rallier à la théorie lipoïdique.

Ces expériences négatives ont conduit TRAUBE (172) à modifier ses premières conceptions pour admettre que les lipoides peuvent jouer un rôle important dans le processus des phénomènes de la narcose. Il montre que la présence de lipoides dans un gel augmente considérablement la vitesse de pénétration d'un corps tensio-actif.

D'après WINTERSTEIN la présence de phases étrangères mêlées intimement à des gels aqueux augmenterait l'adsorption des substances solubles dans ces nouvelles phases ; les albumines pourraient jouer un rôle aussi important que les lipoides. Les narcotiques s'accumuleraient d'autant mieux sur les parois cellulaires qu'ils sont plus tensio-actifs, et pénétreraient d'autant plus facilement à l'intérieur des cellules qu'ils sont mis en présence de substances susceptibles de les dissoudre : (lipoides pour la base « Novocaïne »).

Ces dernières vues ont été confirmées par TRAUBE, FUHNER et de nombreux auteurs par l'étude des séries croissantes de corps

homologues, dans lesquelles la tension superficielle et l'activité physiologique baissent parallèlement à l'accroissement du nombre des atomes de carbone. Tout récemment C. ROHMANN et B. SCHEURLE (159) ont trouvé des relations, parfois quantitatives, entre la tension superficielle et le pouvoir anesthésique des solutions de nombreux anesthésiques locaux : dont la « Novocaïne ». De même A.-J. LESER (85) et H.-K. SURLIA (168) ont montré que la profondeur de l'anesthésie de la cornée dépend beaucoup plus de la concentration de la solution de Novocaïne, que de la quantité de liquide injectée. Ils opèrent avec des concentrations comprises entre 5% et 0,25% qu'ils introduisent sous la conjonctive du lapin. Or, nous établirons que les tensions interfaciales des solutions de Novocaïne subissent une baisse notable après augmentation des concentrations.

Ces mesures de tensions superficielles contre l'air, que nous avons envisagées jusqu'à maintenant, ne correspondent pas exactement aux phénomènes qui se passent dans les couches externes ou à l'intérieur des cellules. La phase liquide contenant la substance anesthésique est mise en contact avec les nombreuses phases liquides et les surfaces solides des cellules. Comme le remarque R. FABRE (34) les réactions de surface doivent jouer un grand rôle dans le cas de la matière vivante, car la surface extérieure n'est pas la seule à compter, mais aussi l'intérieur du protoplasma avec les immenses surfaces colloïdales des granulations, des membranes, des noyaux, des chromosones ou des mitochondries au contact desquelles les substances peuvent se concentrer.

Il faudrait donc pouvoir établir une concordance rigoureuse entre les tensions : solution-air, solution-liquide, et solution-solide. La mesure d'une tension interfaciale liquide-solide à l'intérieur d'une cellule serait d'un très grand intérêt mais elle est beaucoup trop compliquée.

Les expériences sur les tensions interfaciales contre les liquides semblables à ceux que renferme le protoplasma sont au contraire faciles à réaliser. Elles ont été faites systématiquement par de nombreux auteurs qui ont montré qu'il est souvent difficile de comparer les chiffres obtenus à ceux trouvés contre l'air avec des solutions de concentrations identiques. Les tensions interfaciales semblent être en rapport plus étroit avec les activités anesthésiques.

Elles permettent de comprendre comment les substances anesthésiques, qui ne sont pas tensio-actives, peuvent amener la narcose en provoquant des baisses de la tension interfaciale. Nous pourrions faire cette remarque pour la « Novocaïne ». Elle doit aussi s'appliquer à tous les anesthésiques du type homopolaire, qui contrairement aux anesthésiques du type « polaire-non polaire » sont incapables d'abaisser fortement la tension superficielle, mesurée par la méthode stalagmométrique. N.-V. LAZAREW, I.-N. LAVROW et A.-P. MAT-

VEJEW (83) précisent que ces substances anesthésiques semblent incapables de former une couche monomoléculaire à la surface contre l'air.

Tout récemment encore, C.-I. TSOBKALLO (175) étudiant les tensions interfaciales de solutions aqueuses de corps vago-toniques contre l'huile de paraffine, établit une corrélation certaine entre cette activité à l'interface et l'effet stimulant sur le vague. Au contraire ces substances n'avaient que peu d'effet sur la tension superficielle de leurs solutions aqueuses. P.-H. KING, J. HOWE HALL, A.-C. ANDREWS et H.-L. COLE (76) notent aussi une augmentation de l'adsorption et de l'activité physiologique des solutions aqueuses d'anesthésiques locaux et de narcotiques lorsque les tensions interfaciales diminuent; cependant les concordances sont moins nettes que celles obtenues par ces auteurs avec les mesures de tensions superficielles.

Mais pour N.-V. LAZAREW, I.-N. LAVROW et A.-P. MATVEJEW (83) les variations des tensions interfaciales des solutions aqueuses de substances narcotiques contre l'huile ne peuvent ni mesurer ni justifier les variations de la narcose. C. ROHMANN et A. KOCK (159) précisent que des rapports entre les tensions superficielles ou les tensions interfaciales et les activités anesthésiques, ne peuvent être établis qu'entre des substances de composition chimique très voisine, par exemple les dérivés de l'acide p. oxy-benzoïque étudiés par les auteurs. Aucune comparaison ne doit être faite entre des corps de même action physiologique mais de constitutions chimiques différentes.

Les relations entre les tensions superficielles des solutions d'alcools homologues : propylique, butylique, butylique secondaire, butylique tertiaire, amylique, isoamylique, et les rapports des concentrations en substances actives dans les solutions extérieures et dans l'eau des tissus des animaux aquatiques ont été établis par R. JACQUET et A. LINDENBERG (70).

Nous verrons que les sels de la base « Novocaïne », tous actifs comme anesthésiques, abaissent plus ou moins les tensions interfaciales contre l'huile d'olive. Il existe une certaine ressemblance entre les courbes des tensions superficielles et celles des tensions interfaciales, tracées en fonction des concentrations, mais cette analogie ne peut être poussée bien loin. De toutes les façons les relations entre les tensions interfaciales et les activités anesthésiques des solutions des sels de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, sont beaucoup plus étroites que celles existant entre les tensions superficielles et les activités physiologiques de ces mêmes solutions; ce qui semble confirmer la théorie de TRAUBE.

Conclusions.

Cet exposé nous montre qu'aucune des théories, que nous venons de passer en revue, ne suffit à elle seule pour expliquer les phénomènes de la narcose. Chacune d'elle renferme une part plus ou moins grande de vérité, et il est probable qu'elles ne sont pas aussi distinctes les unes des autres qu'une lecture rapide pourrait le laisser supposer. Il semble même que la théorie de l'adsorption ou de la tension superficielle de TRAUBE, puisse les englober toutes.

Sur les conseils de M. le Professeur RÉGNIER nous avons donc étudié, au point de vue de leurs tensions superficielles et de leurs tensions interfaciales eau-huile d'olive, un certain nombre de sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.

Les sels ainsi choisis : chlorhydrate, citrate, gluconate, isobutyrate, benzoate, phénylacétate, phénylpropionate, phénylbutyrate ont déjà fait l'objet de nombreux travaux de la part de J. RÉGNIER et de ses collaborateurs, et leurs propriétés sont maintenant bien connues.

En particulier, si l'on mesure leurs pouvoirs anesthésiques sur la cornée du lapin, ces sels se rangent par activités décroissantes dans l'ordre suivant : Phénylbutyrate, Phénylpropionate, Phénylacétate, Isobutyrate, Benzoate, Chlorhydrate, Citrate et Gluconate (127-129).

Des expériences nombreuses furent entreprises par la suite, qui toutes confirmèrent les premiers résultats. Certains de ces essais ne portèrent que sur trois sels : chlorhydrate, phénylpropionate pris comme type des sels les plus anesthésiques, et citrate du groupe des sels les moins actifs. La série Phénylpropionate, Chlorhydrate, Citrate se retrouve dans les mesures de solubilité (50) contre l'eau distillée, l'alcool absolu et l'acétone ; dans les expériences réalisées directement sur le nerf mis en contact avec la solution anesthésique (134 à 140) ; dans les modifications de l'équilibre cytoplasmavacuolaire à l'intérieur des filaments mycéliens d'*Ascoïdée Rubescens* (143 et 152) ; dans l'apparition de grains réfringents dans les vacuoles des cellules végétales d'*Elodée Canadensis* (7, 119 et 120) ; dans la suppression du réflexe produit par pincement des nageoires caudales et dorsales de l'épinoche (124 à 126) ; dans les rapidités de diffusion libre dans l'eau distillée (144-145) ; dans les passages à travers des membranes inertes (39, 146 à 151) ; dans les gonflements de divers gels : « laminaire, gélatine, fibrine, nerfs, muscles striés » (57, 141, 142 et 153) et dans la pénétration dans un gel de gélatine (57).

L'étude des variations des tensions superficielles et des tensions interfaciales des solutions des divers sels nous montrera si la théorie

de TRAUBE est capable d'expliquer les variations d'activité constatées dans les expériences énumérées ci-dessus.

D'un point de vue moins théorique, il est instructif de rechercher quel peut-être l'importance des phénomènes d'adsorption aux interfaces « solutions/verre » en fonction des variations de la température et de la conservation. Nous essaierons donc de déterminer les modifications de la tension superficielles qui pourraient résulter de cette adsorption de molécules tensio-actives.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes utilisées pour la mesure des tensions superficielles et des tensions interfaciales.

1^o MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Parmi les nombreuses méthodes de mesures de la tension superficielle il en existe peu qui soient compatibles avec des expériences nombreuses et rapides. Dans ces dernières, on distingue les méthodes des gouttes et d'ascension capillaire, qui dépendent de l'angle de contact, et celles d'arrachement d'un objet et de la photographie des grandes bulles d'air, qui en sont indépendantes.

A. — *Méthode de la photographie des bulles d'air*

Cette méthode, très facile en théorie, puisqu'il suffit de plonger dans le liquide à examiner l'extrémité d'un tube capillaire par lequel sortira la bulle d'air, et de déduire de la grandeur de cette bulle la valeur de la tension superficielle, rencontre de grandes difficultés pour être réalisée pratiquement. Il est, en effet, facile d'assurer la verticabilité du tube et le départ de la bulle à la pression minima, mais le problème de la photographie de la bulle exige un matériel compliqué et une précision opératoire assez grande pour être résolue dans des conditions toujours identiques.

Les résultats obtenus par cette technique correspondent pour les liquides purs, à ceux fournis par l'International Critical Table. Cette méthode est donc exacte ; de plus elle convient très bien pour faire des mesures de tensions superficielles contre des gaz autres que l'air. Il suffit de faire passer de la vapeur d'eau, de l'azote ou tout autre gaz par le tube capillaire à la place de l'air pour obtenir les valeurs correspondantes. Mais ces avantages ne peuvent compenser la difficulté de conduite des mesures.

Dans l'espoir de simplifier le mode opératoire, de nombreux auteurs, dont CZAPECK (25) ont envisagé de mesurer la pression nécessaire à la formation des bulles dans le sein du liquide. Sous cette forme la méthode se rapproche de celle de l'ascension capillaire, mais elle semble devoir donner des résultats moins précis.

B. — *Méthode de l'ascension capillaire*

Lorsqu'un tube capillaire est plongé dans un liquide, ce dernier monte plus ou moins à l'intérieur du tube. De la mesure de cette

hauteur d'ascension, il est facile de déduire la valeur de la tension superficielle du liquide en appliquant la formule : $T = \frac{r \times h \times d \times g}{2}$

dans laquelle : r est le rayon du tube ;
 h la hauteur d'ascension ;
 d densité du liquide.
 g accélération de la pesanteur ;

Les critiques faites à cette méthode particulièrement simple sont nombreuses. Il importe avant tout que l'angle de contact du liquide avec le tube soit nul, ce qui est très difficile à apprécier avec exactitude. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'introduire le facteur de correction : $\cos. \theta$ (θ étant l'angle de contact).

De même l'évaluation de la hauteur d'élévation dans le tube capillaire n'est pas facile. En outre, il faut tenir compte du liquide situé au-dessus de la base du ménisque ; d'après (A. FERGUSON et P.-E. DAWSON (37) la hauteur réelle peut, pour les petits rayons, être calculée par la formule : $H = h + \frac{r}{3}$.

Le diamètre du tube doit être connu avec la plus grande exactitude, ce qui n'est pas facile à réaliser, même avec la méthode de la pesée d'une goutte de mercure. De plus, le nettoyage d'un tel tube n'est pas simple, ce qui oblige à posséder un lot important de tubes pour faire de nombreuses mesures. Enfin tous ces tubes doivent avoir le même calibre, si on veut obtenir des résultats comparables.

Des solutions sont possibles pour obvier à cet inconvénient S. SUDGEN (167) préconise l'emploi de deux tubes capillaires de diamètres différents reliés entre eux par une simple soudure du verre. La valeur de la tension est déduite de la différence d'élévation du liquide dans les deux tubes dont les diamètres n'ont pas besoin d'être connu avec une aussi grande précision.

Plus intéressante serait la méthode de JAEGER, qui a été tout récemment employée par M. PICON et A. MANGEOT (100) et par M. HUBLLOT (54 bis), avec d'excellents résultats n'ayant pas à subir de corrections pour les liquides purs. Originellement l'extrémité du tube capillaire était plongée de 1,9 mm. dans le liquide dont on désirait connaître la tension superficielle, et on mesurait la pression nécessaire pour amener l'extrémité la plus basse du ménisque ; jusque dans le plan inférieur de ce tube. Sous le nom de méthode « de la goutte pendante » PICON et ses collaborateurs introduisent une petite quantité de liquide dans un tube capillaire d'un diamètre de 0,3 mm. et mesurent la pression nécessaire pour obliger le ménisque à occuper une position tangente à l'extrémité inférieure du capillaire laissé à l'air libre. Ce mode opératoire supprime les

erreurs de calibrage, et la quantité de liquide est aussi petite que possible pour que la goutte pendante puisse être assimilée à une simple lame liquide. Cette dernière condition est très importante, car une véritable goutte pendante exercerait une pression non négligeable vers le haut. On facilite la formation de cette lame en se servant de tubes capillaires à grande base.

Pour mesurer cette pression A. FERGUSON (36) préconisait l'emploi d'une colonne d'eau dont on mesurait le volume.

H. MOUQUIN et S. NATILSON (95) réalisent une variante de ce mode opératoire en mesurant la pression nécessaire pour faire avancer une courte colonne liquide dans un tube de section conique.

Ces diverses améliorations apportées à la méthode primitive ne diminuent pas le nombre de tubes nécessaires pour faire de nombreuses mesures. En outre des considérations d'un ordre plus théorique rendent cette méthode de l'ascension capillaire difficilement applicable aux solutions colloïdales avec lesquelles nous sommes appelés à travailler. LECOMTE DU NOUY (84) a montré que les colloïdes sont très lentement absorbés à la surface des solutions. Il faut donc distinguer entre la tension superficielle au moment de la dissolution ou après une agitation, tension qui tend à se rapprocher de la valeur de celle du solvant, et qui est appelée « *Tension Dynamique* », et la tension superficielle qui demeure invariable après un temps plus ou moins long, cette dernière étant dénommée « *Tension Statique* ». Entre ces deux valeurs extrêmes existe toute une série de résultats possibles dont la signification est douteuse puisqu'ils ne correspondent pas à une adsorption définie. La méthode de l'ascension capillaire ne peut évidemment donner les valeurs réellement dynamiques de la tension superficielle.

Dans sa forme primitive, elle pourrait, au contraire, fournir les résultats statiques, puisqu'ils suffirait d'attendre un temps assez long avant de mesurer l'élévation du liquide dans le tube. De là, les résultats excellents obtenus avec les liquides purs ou les solutions de cristalloïdes. Mais les phénomènes d'adsorption des colloïdes prennent une importance particulière sur les surfaces de verre qui sont extrêmement développées dans ces fins tubes capillaires, par rapport au volume des solutions. D'après LECOMTE DU NOUY, cette adsorption est assez forte pour amener un appauvrissement de la concentration en molécules tensio-actives dans les couches superficielles des solutions. Pourtant nous verrons qu'avec les solutions des divers sels de la base « Novocaïne », l'amplitude de ce phénomène est infiniment moindre que celle constatée par LECOMTE DU NOUY pour l'oléate de sodium ou les protéines du sérum.

Il semble, que cette diminution de la concentration dans les tubes capillaires verticaux soit plus grande, que celle due unique-

ment à l'adsorption sur les parois. Ce phénomène nouveau existerait aussi pour les solutions de cristaalloïdes. D'après A. FERGUSON et S. J. KENNEDY (38) ce serait la conséquence d'une probable action de la pesanteur, c'est pourquoi ils réalisent l'ascension capillaire du liquide dans un tube horizontal.

C. — Méthode des gouttes

Sous sa forme la plus simple cette méthode consiste à faire écouler un certain nombre de gouttes du liquide, dont on désire connaître la tension superficielle, en chute libre par l'ouverture d'un tube capillaire. La valeur de la tension superficielle découle

de la loi de TATE : $T = \frac{K \times r}{P}$ dans laquelle :

T est la tension superficielle cherchée ;

K une constante variable avec les liquides ;

r le rayon extérieur du tube capillaire ;

P le poids d'une goutte de liquide.

Elle indique une simple proportionnalité, si bien que pour le calcul on est obligé d'admettre comme approximation la formule :

$T = \frac{2 \pi R}{P}$, qui n'est exacte que dans certaines conditions que nous

préciserons plus loin. Le poids d'une goutte est évidemment déduit de la connaissance du nombre de gouttes fourni par un volume donné du liquide étudié.

Ce nombre, peut être obtenu automatiquement avec des appareils perfectionnés comme le Tonomètre de W. KOPACZEWSKI (78). Le volume du liquide peut être déterminé de plusieurs façons : on pèse le liquide provenant de l'écoulement des gouttes, ou on introduit un volume comme dans le tube capillaire, qui porte un trait de jauge facilitant l'opération, (par exemple 5 cc. pour la pipette de DUCLAUX). Sous cette dernière forme la méthode des gouttes est connue sous le nom de « Méthode stalagmométrique ».

Malgré sa simplicité apparente un certain nombre de critiques peuvent lui être adressées. Nous n'insisterons pas sur l'adsorption des substances colloïdales sur les parois du verre du tube capillaire ; pour LECOMTE DU NOUY elle est moins importante que dans la méthode d'ascension capillaire, mais elle n'est pas négligeable.

Le même auteur signale surtout l'impossibilité d'obtenir des mesures de la tension superficielle statique par la méthode stalagmométrique. En effet, à l'adsorption brutale des premiers instants succède pour les solutions colloïdales une adsorption lente qui peut durer très longtemps (plusieurs jours avec les sels de la base

« Novocaïne ») pendant laquelle la tension superficielle continuera à baisser.

Cette baisse est facile à comprendre si on se reporte aux théories de LANGMUIR et de HARKINS. La constitution de la première couche de molécules orientées à la surface de la solution colloïdale détermine pour une très grande part la valeur de la tension superficielle et provoque la baisse brutale de tension que l'on constate par exemple aussitôt après une agitation violente de la solution. Le nombre de molécules adsorbées dans ces premières couches est particulièrement important et leur cohésion est grande. Cet enrichissement de la surface de la solution se fait aux dépens de la masse de la solution dont la concentration baisse. Les couches qui viennent s'accoler par la suite sont également orientées, mais leur cohésion est moins forte et leur concentration ira en diminuant jusqu'à devenir identique à celle de la masse de la solution. Suivant la loi de GIBBS chacune de ces couches diminuera l'énergie totale du système, ce qui se traduit par la baisse de tension en surface. Le temps requis pour la formation de ces couches successives détermine celui pendant lequel se poursuivra la baisse de la tension.

Plus le temps nécessaire pour former une goutte sera grand, plus la tension trouvée sera faible. Les résultats donnés par la méthode stalagmométrique seront donc intermédiaires entre les résultats extrêmes des tensions dynamiques et statiques. Pour qu'ils soient reproductibles, il est indispensable que le temps de formation d'une goutte soit rigoureusement fixé.

Cette condition est assez difficile à réaliser ; pratiquement on y arrive en opérant à pression constante, et en évitant l'énergie cinétique dans l'écoulement du liquide. Il faudrait en conséquence bannir pour ces mesures tous les appareils du type compte-gouttes (dont la pipette de DUCLAUX) où l'on règle l'écoulement à l'aide du doigt car au début de l'expérience, la formation des gouttes se fait plus rapidement sous le simple effet du poids de la colonne liquide. Or K. KIESEL (75) nous apprend que la tension superficielle trouvée est une fonction parabolique du temps d'écoulement des gouttes. On peut réduire cette cause d'erreur en opérant sur un grand nombre de gouttes, 100 pour l'eau distillée avec la pipette de DUCLAUX. Mais avec cette précaution, il n'est pas encore possible d'obtenir la valeur exacte de la tension dynamique. Le résultat trouvé s'inscrit à un point quelconque de la courbe exprimant la chute des tensions en fonction des temps.

La vitesse avec laquelle il faut pratiquer cet écoulement n'est pas indifférente. W.-D. HARKINS et F.-E. BROWN (61) ont montré que le poids des gouttes ne devenait invariable qu'après un temps de formation assez long, presque toujours supérieur à 5 minutes, et pouvant atteindre 1 heure. Les difficultés d'opérer dans ces

conditions ont conduit W.-D. HARKINS (60) à déterminer la tension superficielle en se libérant du temps d'écoulement. Pour cela il mesure la longueur de la « Goutte idéale » ; c'est-à-dire de la plus grosse goutte pendante qui puisse demeurer stable à l'extrémité du tube capillaire. Lorsqu'une goutte est de taille inférieure à cette longueur idéale, elle tend spontanément à s'allonger jusqu'à atteindre sa stabilité ; au contraire si une goutte trop longue est produite, elle tendra à se contracter pour retrouver la longueur qui assure sa stabilité. On ne peut d'ailleurs allonger indéfiniment une goutte, car il existe une longueur critique supérieure à la longueur idéale, au-dessus de laquelle la goutte tombera en perdant une partie de sa substance, qui reste attachée au tube capillaire près de son point d'insertion. C'est ce qui explique l'inexactitude des méthodes procédant par pesée des gouttes tombantes. La

formule : $T = \frac{2 \pi R}{P}$ ne s'appliquerait exactement qu'à la « Goutte idéale ». Aux gouttes tombantes, il faudrait appliquer un facteur de correction $f(r/a)$, dans lequel a représente la racine carrée de la constante capillaire : $a^2 = \frac{2 T}{d}$. HARKINS a établi pour un grand

nombre de corps purs la valeur de ce facteur. De toutes façons il est plus exact de déduire la valeur de la tension superficielle de la longueur de la « goutte idéale » en opérant comparativement à des liquides de tensions connues.

C'est une méthode aussi délicate qu'indique V. NAGGIAR (96). Il place une goutte de liquide dans le trou circulaire d'un mince anneau et déduit la tension superficielle du liquide du calcul des rayons de courbure R et R' des surfaces supérieures et inférieures de cette goutte. Cette méthode paraît indiquée pour suivre les variations de la tension superficielle en fonction du temps.

L'inclinaison du compte-gouttes est également un facteur de première importance. D.-M. GAINS et W.-D.-M. HARKINS (46) estiment que les résultats ne sont constants, que si l'angle avec la verticale n'est pas supérieur à 3 degrés. Une telle inclinaison se voit facilement à l'œil nu. Les dimensions et la forme du compte-gouttes doivent aussi être précisées avec soin. D'après W.-D. HARKINS et F.-E. BROWN (61) les compte-gouttes dont les tubes ont des parois minces donnent de moins bons résultats que ceux à grosses parois dont l'extrémité inférieure est constituée par un disque perforé.

Il est extrêmement important que le bord inférieur du tube de verre soit parfaitement lisse et que sa forme soit aussi circulaire que possible. H.-E. EDGERTON, E.-A. HAUSER et W.-B. TUCKER (32) précisent que le rapport r/a doit être aussi petit et aussi peu

variable que possible. En conséquence les grands compte-gouttes doivent être rejetés ; le meilleur diamètre serait compris entre 4 et 6 mm. Il estiment, comme LECOMTE DU NOUY, que la méthode des gouttes est peu favorable pour mesurer les tensions superficielles, car c'est une méthode dynamique.

D. — *Méthode de l'arrachement d'un objet*

La mesure de la force nécessaire pour provoquer l'arrachement d'un objet de la surface d'un liquide dans lequel il a été plongé a été une des premières méthodes envisagée pour obtenir les valeurs des tensions superficielles des liquides purs ou des solutions. Elle est connue sous le nom de méthode de SONDHAUS, de TIMBERG ou de WEINBERG du nom des auteurs qui l'étudièrent vers 1878.

Les premières techniques manquaient totalement de sensibilité et de précision. L'objet, en général de forme circulaire, sphère ou large anneau plein en cuivre, était suspendu à l'un des plateaux d'une balance aussi sensible que possible. Des poids placés sur l'autre plateau provoquaient l'arrachement.

Les méthodes modernes utilisent principalement trois techniques. Tout d'abord l'arrachement d'une lame verticale, ou mieux la mesure de la force nécessaire pour maintenir l'équilibre au moment du contact de cette lame avec le liquide à étudier. Cette deuxième solution est évidemment préférable, car la poussée du liquide sur la lame, non immergée, est nulle. M. HUBLOT (54 bis) l'a récemment appliquée avec de très bons résultats. Remarquons pourtant qu'il est absolument nécessaire que l'angle de contact du liquide avec la lame de verre soit nul. Il faut donc que le monillage soit parfait, ce qu'il est difficile d'apprécier dans ce cas, et aussi que le polissage de la lame soit fait avec le plus grand soin.

La méthode dite du « Fil Horizontal » semble moins intéressante. En effet, il ne faut pas mesurer la force de traction au moment de l'arrachement, mais celle qui est nécessaire pour provoquer l'étiement d'une lame de liquide entre les branches du cadre métallique. La nécessité de faire une mesure précise, suppose résolu le maintien de cette lame liquide pendant un temps suffisant. Enfin cette méthode ne peut fournir aucun résultat statique.

Remarquons encore que l'introduction d'une grosse masse dans les couches superficielles des solutions n'est pas sans y apporter des perturbations sensibles, susceptibles de modifier l'orientation des molécules, et l'importance même de l'adsorption en surface. De plus des phénomènes d'adsorption peuvent se produire entre l'objet immergé et la surface de la solution.

C'est pourquoi il est intéressant de diminuer autant que possible la surface de contact de l'objet avec la solution. LECOMTE DU NOUY

(84) emploie à cet effet un mince anneau de platine pouvant se nettoyer facilement dans la flamme d'un bec Bunsen et servir à de nombreuses mesures rapprochées. C'est la méthode de « l'Arrachement d'un anneau ». La balance ordinaire manquant de sensibilité, LECOMTE DU NOUY suspend l'anneau de son « Tensiomètre » à un bras de levier, auquel il applique une force progressivement croissante provenant de la torsion d'un fil métallique. Pour éviter tout « à-coup » dans l'arrachement, la torsion du fil est obtenue au moyen d'un moteur électrique. La force au moment de l'arrachement correspond à l'action de la Tension superficielle sur les pourtours intérieurs et extérieurs de l'anneau. D'où la formule :

$$T = \frac{P}{2 \pi (R + R')} \text{ et pratiquement } T = \frac{P}{2 l} \text{ « l » étant égal au périmètre de l'anneau.}$$

Un index solitaire des torsions du fil, permet de lire directement la valeur de la force en dynes par cm. c'est-à-dire : la tension superficielle du liquide, sur un cadran gradué à l'avance. Le réglage de l'appareil se fait sans difficulté.

Cette méthode est très simple, sa sensibilité est satisfaisante puisqu'on évalue sans peine le dixième de dyne. Nous parlerons plus loin des précautions matérielles indispensables à observer dans la technique opératoire, qui ne sont pas spéciales à la méthode de l'arrachement de l'anneau, par exemple la stabilité de l'appareil, la propreté des vases, etc... Mais des critiques ont été formulées sur la valeur même de la méthode ; elles ont conduit pour la plupart d'entre elles aux améliorations correspondantes.

D'après R. MACY (90) il ne serait possible d'obtenir des résultats aussi précis que ceux donnés par l'International critique Table, qu'en appliquant un coefficient correcteur qui peut atteindre à 10% de la valeur des résultats fournis directement par l'appareil. Ces coefficients ont été déterminés une fois pour toutes, avec le tensiomètre, et ils existent dans des tables établies par HARKINS et JORDAN. On peut aussi reporter les résultats sur une courbe préalablement tracée en tenant compte des valeurs données par la I. C. T.

PICON et A. MANGEOT (100) insistent sur la nécessité de cette correction et précisent que l'étalonnage de l'appareil est indispensable avec chaque solvant employé, car les facteurs de correction sont assez dissemblables pour des corps différents. L'étalonnage au moyen de poids et son contrôle par l'eau distillée, tels qu'ils sont envisagés par LECOMTE DU NOUY suffisent pour nos essais puisque nos mesures sont toujours faites avec des solutions aqueuses.

B.-B. FREUD et H.-Z. FREUD (45) précisent qu'il faut tenir compte de la quantité d'huile soulevée par l'anneau pour avoir des mesures rigoureuses. G. DERVICHIAN et C. CLARK (27) donnent

même une formule de correction : $\frac{T}{d} = a \left(\frac{P}{d} \right) - b$ dans

laquelle « T » est la tension superficielle du liquide, « d » sa densité, « a » une constante variable avec la taille de l'anneau, « P » le poids du liquide soulevé et « b » une constante variant très peu avec les divers liquides. Les résultats ainsi corrigés ne sont que peu différents de ceux avant correction ; il ne semble donc pas indispensable de l'appliquer à des résultats comparatifs tels ceux que nous désirons obtenir.

Les conditions de l'emploi de l'anneau sont énumérées par W.-D. HARKINS et H.-F. JORDAN (63-64). Celui-ci doit être parfaitement circulaire et sa surface doit être contenue dans un plan. De plus, l'angle avec la verticale sur la surface du liquide doit être nul au moment de l'arrachement. Un angle de 1° degré amènerait une erreur de 0,45 %. Enfin aucun débris d'aucune sorte ne doit souiller la surface de l'anneau ou celle de la solution.

Le contact de l'anneau métallique avec la solution, si peu important soit-il, amène des perturbations dans les couches superficielles du liquide. Pour les éviter, HARKINS a envisagé l'emploi compliqué de balances du type horizontal, avec lesquelles il évalue la compression du film liquide à la surface des solutions.

Les premières conditions opératoires énumérées devraient être observées automatiquement avec le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY. La dernière cause d'erreur ne semble pas pouvoir être évitée, sauf par l'emploi des balances de HARKINS ; mais elle ne doit pas être très importante, les facteurs correcteurs proposés ne modifiant pas sensiblement les résultats trouvés avec un appareil bien étalonné. On doit pouvoir les négliger pour des mesures essentiellement comparatives.

D'après A. LOTTERMOSER et E. GIESE (87) l'adsorption de molécules tensio-actives sur l'anneau de platine serait facilitée par les chauffages au rouge entre chaque mesure. Il faudrait tenir aussi compte de l'adsorption sur les parois des récipients ; en outre l'influence jouée par le mouillage de la surface du verre juste au-dessus de la surface du liquide serait particulièrement importante. Les remèdes envisagés par les auteurs ne semblent pas recommandables. Le remplissage des récipients à ras bords augmente beaucoup les chances de souillure, et le paraffinage des surfaces de verre peut amener la dissolution de substances particulièrement tensio-actives.

H.-E. EDGERTON, B.-M. HOLT et J.-T. COX (33) ont souligné les difficultés d'obtenir des mesures exactes par la méthode de l'anneau. De toutes les façons il est indispensable de bien préciser le temps de repos de l'anneau sur la surface du liquide avant son arrachement. À cette condition les résultats obtenus peuvent être comparés entre eux.

E. — *Choix des méthodes*

Nous avons été guidé, dans le choix de nos méthodes, par la nécessité d'effectuer de nombreuses mesures avec un matériel aussi simple que possible. En effet, nos mesures portent sur huit sels de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à des concentrations variées, et elles sont poursuivies assez loin dans le temps, afin d'obtenir les valeurs des tensions superficielles pratiquement invariables. En conséquence nous ne pouvons nous servir d'un appareil qui reste immobilisé pendant toute la durée d'une expérience.

Les difficultés de réalisation pratique pour se servir de la méthode des bulles d'air nous forcent à la rejeter *a priori*. Il en est de même pour la méthode de l'ascension capillaire. Le nombre de tubes capillaires qu'elle exige et les difficultés de leur lavage sont déjà très gênants ; mais les critiques formulées contre ces résultats quand cette méthode appliquée à des solutions colloïdales, la rendent irrecevable pour les solutions des sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.

Au contraire la possibilité d'avoir des résultats comparatifs avec la méthode des gouttes, lorsque l'on adopte une vitesse de chute bien définie, nous a poussé à retenir la méthode stalagmométrique pour faire une partie de nos mesures, et plus particulièrement la Pipette de DUCLAUX. Avec cet appareil les mesures sont rapides et les nettoyages sont faciles. De plus, il est aisé d'en posséder plusieurs spécimens satisfaisants. C'est pourquoi nous avons rejeté l'usage d'appareils plus compliqués, tels que le tonomètre de KOPACZEWSKI. Nous verrons que les résultats ainsi obtenus concordent de façon satisfaisante avec ceux que nous fournira le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY, qui constitue notre deuxième appareil de mesure.

L'emploi d'un appareil basé sur la méthode de l'arrachement d'un anneau nous est imposé pour les mesures faites après un temps de repos plus ou moins prolongé ; la méthode stalagmométrique ne pouvant donner que des renseignements dynamiques. Le tensiomètre est un appareil d'emploi relativement simple, fournissant des résultats très exacts, aisément reproduisibles lorsque l'on suit une technique opératoire rigoureusement définie. Ici aussi l'encombrement du matériel est réduit et son lavage est facile.

DESCRIPTION DES APPAREILS ET DE LA TECHNIQUE OPÉRATOIRE SUIVIE

1^o MÉTHODE STALAGMOMÉTRIQUE

Nous avons employé le compte-gouttes ou pipette de DUCLAUX, jaugé à 5 cc. et donnant exactement 100 gouttes à $+ 18^{\circ}$ avec l'eau bidistillée. Notre choix s'est porté sur des appareils dont le bord inférieur est rodé, aussi circulaire que possible, et de 5 mm. de diamètre.

Le nettoyage de la pipette est fait avec les mêmes précautions que pour les verres servant aux mesures avec le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY ; précautions que nous verrons plus loin. Les pipettes propres sont conservées en vase clos et sorties au moment de l'emploi afin d'éviter l'entrée des poussières dans le tube capillaire.

Toutes nos mesures sont faites comparativement avec l'eau bidistillée pour réduire au minimum les causes d'erreur.

Calcul de la tension. — Nous déduisons la tension superficielle de nos solutions de la connaissance du nombre de gouttes donné par un certain volume de cette solution, en supposant établi une fois pour toute le nombre de gouttes donné par un égal volume d'eau bidistillée et la tension superficielle de cette eau. Ce qui est exprimé par la loi de TATE : $T = \frac{N}{N'} \times d \times 74$ dans laquelle :

T est la tension superficielle cherchée ;

N le nombre des gouttes d'un volume d'eau distillée ;

N' le nombre des gouttes du même volume du liquide examiné ;

d la densité de la solution examinée.

L'établissement de cette loi découle de la formule classique :

$$P = 2\pi r T f(r/a). \text{ En effet la relation } \frac{P}{P'} = \frac{2\pi r T f(r/a)}{2\pi r T' f(r/a)} \text{ devient.}$$

dans ce cas : $\frac{P}{P'} = \frac{T}{T'}$ et en opérant dans les deux cas avec la même quantité de liquide, on retrouve facilement la loi de TATE en remplaçant P par $\frac{p}{N}$ et P' par $\frac{p \times d}{N'}$.

La densité est mesurée par la méthode pycnométrique pour les concentrations en sels supérieures à 1%. Pour les solutions moins concentrées les valeurs de « d » sont inférieures à 1,002 et ne changent pas la valeur de la tension superficielle.

« 74 » est la valeur que nous attribuons, comme la plus probable, à la tension superficielle de l'eau. C'est en effet le résultat moyen de très nombreuses mesures de la tension superficielle de l'eau bidistillée, par la méthode de l'arrachement d'un anneau. Les

valeurs classiques s'échelonnent entre 73 et 74 dynes. Nous avons préféré prendre ce dernier chiffre à la place de celui de 73 dynes indiqué par KOPACZEWSKI avec son tonomètre, afin de comparer les résultats obtenus avec nos deux méthodes.

Solutions employées. — Les solutions destinées à ces mesures ont été préparées avec les mêmes précautions que celles servant pour le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY.

Ici ces solutions sont toutes de préparation récente, les mesures étant faites moins de 20 minutes après la dissolution du sel. Des expériences systématiques faites avec le benzoate de la base « Novocaïne » à 5 % ne nous ont pas montré des différences dans les résultats obtenus avec des solutions préparées depuis 0 à 20 minutes.

Evaporation. — Elle intervient peu dans nos mesures puisque nous n'employons aucun solvant volatil, mais seulement l'eau distillée.

Température. — L'influence de la température sur les valeurs de la tension superficielle est assez considérable. La tension de l'eau ou des solutions aqueuses baisse avec la hausse de température ; une variation de 70° provoque une diminution de 12 dynes de la tension superficielle de l'eau distillée (W.-S. BORNEL, L. BYMAN et D.-B. KEYES (12). Entre 15° et 75°, COCKETT et A. FERGUSON (23) appliquent la formule suivante : $T = 75,23 - 0,0667 \times t$ 1,2. Malheureusement nous n'avons pas pu maintenir la température constante pendant la durée de nos expériences, sans toutefois que les variations aient une amplitude supérieure à 8°. Dans ces conditions nous avons observé une baisse maximum de 0,8 dyne au tensiomètre de LECOMTE DU NOUY, ce qui peut augmenter de 2 gouttes les chiffres trouvés pour l'eau bidistillée avec la pipette de DUCLAUX. Pour éviter cette cause d'erreur il suffit d'opérer par comparaison, ce que nous faisons toujours. Les deux rapports $\frac{N}{N'}$ à 18° et $\frac{N_1}{N'_1}$ à 26° ne sont pas égaux mais leur différence est négligeable.

Surface d'arrachement de la goutte. — Le diamètre extérieur déterminant la surface d'arrachement de la goutte, cette surface ne sera constante que, si nous évitons l'ascension du liquide sur la paroi extérieure. Cette cause d'erreur est très importante, elle deviendra encore plus appréciable dans nos mesures contre l'huile. Nous avons été conduit à n'utiliser que des compte-gouttes dont les bords extérieurs avaient été rodés. La propreté rigoureuse de la surface où pend la goutte est nécessaire, et les bords extérieurs de la pipette sont nettoyés ainsi que l'indique H. JUNKER (73) à l'aide d'un morceau de papier filtre très propre.

Orientation de l'appareil. — Nous avons vu qu'il était nécessaire d'assurer une verticabilité presque parfaite à la pipette pour que

le nombre des gouttes ne soit pas augmenté par suite de la diminution de la surface d'arrachement. Nous arrivons à ce résultat en introduisant notre appareil dans un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, et en plaçant l'ensemble au sommet d'une éprouvette. Ce dispositif facilite, en outre, l'emploi des solvants volatils, puisque l'atmosphère de l'éprouvette pourrait facilement être saturée des vapeurs de ce solvant.

Temps d'écoulement. — Nous savons qu'il est indispensable de déterminer très exactement la vitesse de chute des gouttes si l'on désire obtenir des résultats comparables ; le nombre des gouttes augmentant parallèlement à cette vitesse. Les tensions de nos solutions sont trop variables pour que nous puissions déterminer le temps de chaque expérience par chronométrage ; pratiquement nous avons réglé l'écoulement avec le doigt de façon à ce que le décompte puisse être fait sans fatigue. Cette vitesse est pour nous de 2 minutes pour 100 gouttes ou 12 secondes pour 10 gouttes ; elle est identique à celle qu'avaient indiquée M. CANALS et RAMAHENINI-RANAINO (19). De cette façon la durée d'une mesure n'est que peu variable pour un même opérateur.

Nous avons cherché systématiquement, quelles pouvaient être les variations obtenues avec une solution de phénylpropionate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à 1%. Nous avons noté le temps qui nous était nécessaire au maximum possible de vitesse ; puis nous avons fait un certain nombre de mesures en allant jusqu'au double de ce temps minimum pour compter nos gouttes. Nous n'avons pu trouver de différences plus grandes qu'une demi-goutte, erreur relativement faible pour la précision de cette méthode. En effet, la différence entre 109 gouttes et 108,5, nous donne une erreur inférieure à 1/200.

Discussion des résultats. — Nous avons convenu d'apprécier la demi-goutte avec la pipette de DUCLAUX en prenant pour telle la petite quantité de liquide qui peut pendre à la fin d'une mesure sans se détacher de l'extrémité de la pipette. Il reste alors trop peu de liquide pour former une goutte entière. Dans ces conditions on obtient facilement des résultats comparables et constants pour des solutions de concentrations semblables des mêmes sels.

L'erreur opératoire possible ne doit pas être supérieure à 1 goutte soit 1/100 ou 0,7 dyne pour un liquide ayant une tension superficielle de 70 dynes. Ce chiffre peut paraître élevé. D'autre part, l'impossibilité d'apprécier moins de la demi-goutte (soit 0,3 dyne en moyenne) rend la méthode peu sensible pour des sels faiblement tensio-actifs. Cette discontinuité gênante n'existe pas dans la méthode d'arrachement d'un anneau par le tensiomètre de Lecomte du Nouy, qui donne des résultats continus et 10 fois plus approchés.

De plus nous n'avons pas jugé utile d'introduire le facteur d'HARKINS $\left(\frac{2}{V^{1/2}}\right)$ que S. PALITSZCH (99) conseille d'ajouter à la formule de TATE pour obtenir des résultats rigoureux ; « r » représentant le rayon extérieur de la pipette et « V » le volume de la solution se trouvant dans le tube capillaire.

MÉTHODE DE L'ARRACHEMENT D'UN ANNEAU

Nous nous sommes servis du tensiomètre automatique de LÉCOMTE DU NOUV donnant d'après son auteur les valeurs absolues de la tension superficielle. La description et la technique de cet appareil sont données en détail par cet auteur (84).

Description. — L'anneau reposant sur la surface du liquide est en platine irridié ; celui que nous avons employé avait un périmètre de 4 cm. au 1/1000 de millimètre près. Il est suspendu par un crochet à un bras de levier rigide dont les déplacements sont limités par un support et par une butée supérieure. L'autre extrémité de ce levier est fixée sur un fil dont la torsion variable à volonté assure l'arrachement de l'anneau. La longueur de ce bras de levier est réglable au moyen d'un petit écrou molleté. Le fil de torsion est une simple corde à piano d'un diamètre de 0,25 mm. Sa tension est réglée au moyen d'un écrou et d'une vis sans fin de façon que le fil ne fléchisse pas sous le poids du levier et de l'anneau supportant un poids de 1 gramme. Cette tension est donc très faible et ses variations sont sans importance puisque l'appareil doit être étalonné par chaque expérimentateur. Les variations normales de la température sont sans importance pour les lectures.

Pour obtenir la torsion de ce fil, on peut opérer directement à la main ou par l'intermédiaire d'un moteur électrique. Le même appareil permet l'utilisation de ces deux techniques, le passage de l'une à l'autre étant assuré par le serrage d'une simple vis. A la main on agit sur une mollette, ce qui assure la torsion du fil et l'entraînement d'un vernier au 1/10^e au moyen d'une vis sans fin. Le vernier se déplace le long d'un cadran circulaire gradué de 0 à 100.

Sur le côté de l'appareil se trouve, fixé au support, le moteur électrique de 1/100 de C. V. Il est commandé par le courant du secteur par l'intermédiaire d'un rhéostat. Sa vitesse de rotation est réduite au moyen d'une double démultiplication dans le rapport de 1 à 1600. Dans ces conditions le vernier parcourt 1 division du cadran ou 2 grades en 1 seconde. Pour mettre le moteur en marche, il est nécessaire d'établir le contact en faisant plonger les pointes d'un rupteur dans le mercure que renferment deux petits godets. Ce rupteur est muni d'un contre-poids, aussi peut-il se lever faci-

lement et interrompre le courant électrique, lorsque le bras de levier le heurte après l'arrachement de l'anneau.

Les récipients renfermant les liquides destinés aux expériences reposent sur un support métallique solidaire d'un bras de levier orientable et coulissant sur son support. Une molette placée sous le support permet de monter le récipient et de mettre en contact l'anneau et la surface du liquide. On peut aussi arriver à ce résultat en abaissant au moyen d'une crémaillère le corps de l'appareil qui porte le rupteur, l'anneau et son bras de levier, le fil de torsion et son cadran gradué.

L'horizontalité du tensiomètre doit être absolue. Le trépied support est muni de deux vis calantes, et le contrôle de leur manœuvre se fait par un petit niveau à bulle d'air placé sur l'appareil. Il est nécessaire de soustraire autant que possible le tensiomètre à l'influence des vibrations pendant la durée des mesures. L'instabilité de l'appareil entraîne des perturbations à la surface du liquide, et par cela même de graves erreurs dans les lectures. Une petite lunette à oculaire réglable est jointe au tensiomètre. Elle permet de viser le bras de levier supportant l'anneau et d'en vérifier l'horizontalité à volonté. A cet effet, deux repères parallèles sont gravés sur l'objectif de la lunette. Le bras de levier a été peint en noir ce qui le fait bien ressortir sur une petite plaquette blanche placée derrière lui.

Etalonnage. — Le tensiomètre doit être réglé en unités absolues C. G. S. de manière à ce que chaque division du cadran donne directement la valeur de la tension superficielle en dynes par centimètre.

Nous avons procédé au réglage en appliquant la formule :

Tension superficielle = $T = \frac{m \times g}{2l}$ dans laquelle « m » est la tare placée sur l'anneau en grammes ; « g » l'accélération de la pesanteur, à Paris : 981 dynes ; « l » la longueur du périmètre de l'anneau en centimètres, soit 4 centimètres pour notre anneau. Cette valeur est multipliée par 2 car il se forme deux films liquides l'un supérieur, l'autre inférieur à l'anneau. Dans ces conditions « T » est obtenu en dynes par centimètre.

Avec un poids de 0,5 gramme cette valeur est donc :

$$T = \frac{0,5 \times 981}{8} \text{ soit } 61,31 \text{ dynes.}$$

Un poids de 0,5 gramme est déposé sur l'anneau accroché au bras de levier, et le vernier est amené sur la division 61,3 du cadran. Si la longueur du bras de levier est réglée, l'horizontalité de celui-ci est parfaite. En général, elle est trop grande (bras de levier reposant sur son support) ou trop petite (bras de levier reposant sur sa

butée). On provoque alors cette horizontalité en modifiant la longueur du bras de levier au moyen de l'écrou moleté qui règle sa longueur.

Le poids de 0,5 gramme est ensuite enlevé, et le vernier ramené au zéro. Si l'appareil est bien réglé, le bras de levier doit être horizontal sous la seule influence de l'anneau, s'il n'en est rien, on amène cet équilibre en agissant sur la tension du fil par la molette placée à cet effet. Mais ce deuxième réglage a détruit celui que nous avons fait précédemment avec le poids. Il nous faut le recommencer et refaire alternativement chacun des réglages jusqu'à ce que l'équilibre subsiste dans les deux cas : c'est-à-dire avec le vernier sur le zéro et sur la division 61,3.

L'appareil est réglé, il conserve bien son réglage, mais par prudence, nous le vérifions avant chaque série de mesure.

MESURES

1^o Mode opératoire : Lorsque nous soumettons l'anneau à une torsion de plus en plus grande du fil, nous observons un soulèvement de la surface du liquide, qui va en croissant jusqu'au moment de l'arrachement de l'anneau. A la rupture le bras de levier n'est donc plus horizontal, et une partie de la force de torsion qui lui est appliquée, est employée à soulever ce film liquide. Si nos lectures étaient faites dans ces conditions de rupture de l'équilibre, nous obtiendrions des chiffres entachés d'une erreur par excès. Cette erreur systématique pourrait, d'après LECOMTE DU NOUY, atteindre plus de 3 dynes.

W.-D. HARKINS et H.-F. JORDAN (63) insistent sur la nécessité absolue de maintenir le plan de l'anneau exactement parallèle à celui de la surface de la solution au moment de l'arrachement. Il faut pour cela suivre la technique de LECOMTE DU NOUY, et monter progressivement le corps de l'appareil au moyen de sa crémaillère, afin qu'au moment de la lecture la force déterminant l'arrachement s'exerce bien dans un plan vertical.

Pour la correction des mesures, une action simultanée sur deux molettes est donc indispensable : 1^o molette déterminant la torsion du fil ; 2^o molette agissant sur la crémaillère. Cette double manœuvre est assez délicate, il faut la faire avec prudence afin de dépasser la position d'équilibre d'une quantité aussi faible que possible. Remarquons que cette erreur par excès est inévitable, mais qu'elle est réduite au minimum, inférieur à 0,05 dynes d'après LECOMTE DU NOUY. Il est prudent de terminer les mesures avec l'aide du moteur électrique ce qui ôte tout coefficient d'erreur du à l'opérateur. Malheureusement le mouvement imprimé au vernier est très lent, alors qu'il est avantageux, comme nous le verrons

plus tard, de terminer rapidement une mesure. Il est donc nécessaire de ne mettre le moteur en marche que pour une division du cadran proche de celle de la rupture. Comment apprécier ce point ?

LÉCOMTE DU NOUY conseille de faire une première mesure approchée à la main. Mais cette opération préalable n'est pas toujours possible. Elle ne convient que pour des solutions récentes dont on veut connaître la tension dynamique. En effet, dans ce cas l'état initial peut être rétabli par agitation, ce qui permet de faire avec une même solution, plusieurs mesures successives comparables.

Dans le cas de solutions vieilles de plusieurs heures deux mesures sur la même solution sont impossibles. En effet l'arrachement de l'anneau amène une destruction dans les couches superficielles tensio-actives, et produit une diminution de la tensio-activité, donc une augmentation de la tension superficielle. Pour des concentrations de sels tensio-actifs produisant une baisse de 20 dynes de la tension superficielle, la différence trouvée entre deux mesures successives peut atteindre 1,5 dyne. On pourrait objecter dans ce cas, que la tension superficielle retrouverait sa valeur initiale après un certain temps de repos. Rien n'est moins sûr, ainsi qu'il résulte des chiffres donnés par LÉCOMTE DU NOUY. De toutes les façons ce retour à l'équilibre initial ne s'effectuerait qu'après un intervalle trop long pour être admissible. Cet intervalle pourrait être, de plus, variable avec chacune des solutions étudiées.

Pour toutes les solutions maintenues au repos pendant des temps variables, il conviendrait donc de faire cette mesure préalable sur une solution identique contenue dans un récipient différent. Mais des raisons d'encombrement nous ont conduit à rejeter cette méthode. Heureusement, il nous a été assez facile de déterminer le point où la mise en marche du moteur s'impose. En effet, le soulèvement du film liquide par l'anneau se fait beaucoup plus vite lorsque l'on approche de la rupture. Ces déplacements provoquent un relèvement plus rapide du bras de levier, se traduisant par un abaissement à l'observation dans la lunette. Avec un peu d'habitude nous sommes arrivés facilement à mettre le moteur en marche moins de 2 ou 3 dynes avant l'arrachement. Après la rupture on constate que l'anneau porte sur sa périphérie un certain nombre de gouttelettes du solvant (eau distillée pour nos mesures). Nous avons vu qu'il fallait tenir compte du poids de ce liquide, pour obtenir des résultats rigoureux. Comme l'indique LÉCOMTE DU NOUY nous avons jugé prudent de refaire le réglage du zéro avec l'anneau ainsi chargé. Le déplacement de la position d'équilibre était d'ailleurs presque négligeable.

Enfin il est nécessaire de ne pas changer les caractéristiques de l'anneau pendant une série de mesures comparatives. En effet,

J.-H. JOHLIN (72) signale que des variations dans la grandeur et dans l'épaisseur du fil peuvent entraîner des erreurs dépassant 3 %.

2° *Température.* — Les constatations sur l'influence du passage de la température de 18° à 26° sur la tension superficielle, déjà faites pour la pipette de DUCLAUX, peuvent être répétées avec le tensiomètre. L'agitation des molécules en surface est assez augmentée, pour que nous constations une baisse de 0,8 dyne. Nous avons tourné cette difficulté en opérant toujours par comparaison avec de l'eau distillée. Cette précaution est d'ailleurs rendu nécessaire pour d'autres raisons que nous exposerons en détail.

3° *Récipients.* — Les mesures de tensions superficielles par le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY n'exigent qu'un matériel très réduit de verrerie en pyrex ou en verre de bohème.

Les verres de montre, dans lesquels nous mettons nos solutions, pour en mesurer les tensions superficielles, sont en pyrex. Leur courbure mesurée au sphéromètre est égale à environ 7. Il est en effet important que cette courbure ne soit pas trop forte pour que la surface du liquide soit assez étendue et que son rayon de courbure puisse être négligé (W.-D. HARKINS et H.-F. JORDAN (63)). On a aussi la possibilité d'arriver à ce résultat en augmentant la quantité de liquide dans les verres de montre, d'où nécessité de les choisir d'un diamètre suffisamment grand ; pratiquement 7 centimètres nous a semblé la taille la plus favorable.

HARKINS conseille de placer le récipient contenant le liquide à l'intérieur d'un autre vase de forme sphérique, qui lui sert de support, afin de faciliter le transport et d'augmenter la stabilité. Nous avons obtenu un résultat semblable en choisissant des verres de montre dont le fond possède une partie plane.

4° *Propreté.* — Celle-ci doit toujours être parfaite. HARKINS, JORDAN, LECOMTE DU NOUY ont insisté sur ce point très important. La moindre trace de poussière tensio-active abaissera la tension superficielle, souvent peu, mais parfois dans des proportions considérables. Par exemple nous avons trouvé avec une solution d'isobutyrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à 0,25 % une tension superficielle de 55,2 dynes au lieu du chiffre normal de 73,6 dynes, soit une chute accidentelle de 18 dynes, sans que l'on ait pu distinguer à l'œil une impureté dans la solution.

Il ne faudra jamais saisir les verres de montre par leurs bords avec l'aide des doigts, les acides gras pouvant s'étaler très loin du point d'impact et venir contaminer les solutions dont on désire connaître les tensions superficielles. On manipulera les verres de montre en les saisissant au moyen de pinces Brüsselles.

De même nous soustrayons les pipettes à la contamination par

projection de salive, en fermant leurs extrémités supérieures par un tampon de coton cardé. N'oublions pas enfin que des poussières tensio-actives peuvent être transportées à un état extrêmement fin par le moindre courant d'air. Nous évitons de laisser sans nécessité nos récipients vides ou pleins à l'air libre ; mais malgré cette précaution un certain nombre de nos mesures donne des résultats déconcertants, toujours très inférieurs à ceux que nous étions en droit d'attendre par comparaison avec les résultats qui les encadrent. Chaque mesure anormale doit être recommencée plusieurs fois.

Tous nos objets devront donc être parfaitement propres. Les pinces métalliques et l'anneau de platine seront passés dans la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à les porter au rouge. Toute notre verrerie sera lavée avec le mélange sulfo-chromique suivant la méthode de LECOMTE DU NOUY. Le mélange est préparé par dissolution d'une partie de bichromate de potassium dans neuf parties d'acide sulfurique. Nous y laissons nos récipients pendant 24 heures en nous assurant que leurs parois sont bien mouillées par le liquide, et que des bulles d'air ne viennent pas nuire au contact. Une agitation aussi fréquente que possible est indiquée pour renouveler les surfaces en contact. Il est préférable de mettre les solutions souillées par de l'huile ou des solutions huileuses dans un mélange sulfo-chromique bouillant. Après deux heures on sera certain qu'il n'y restera pas de traces de corps gras. Nous mettons nos pipettes dans une grande éprouvette remplie du mélange sulfo-chromique jusqu'à une hauteur suffisante pour les laver entièrement.

Le rinçage est fait avec beaucoup de soin, d'abord à l'eau ordinaire jusqu'à disparition totale du mélange sulfo-chromique puis à l'eau distillée plusieurs fois de suite. Le nettoyage est alors terminé, il suffit d'aider au séchage des objets en les soumettant au jet d'un mélange alcool-éther à parties égales. L'influence de l'éther même à l'état de vapeur, étant énorme sur la tension superficielle, il est nécessaire d'assurer son évaporation totale. Nous y parvenons avec certitude en passant notre verrerie dans la flamme d'un bec Bunsen. Comme exemple : le passage d'une solution dans une pipette renfermant encore des traces de vapeur d'éther nous a donné une baisse de 20 dynes de notre tension superficielle normale.

Nos verres sont maintenant lavés. Nous pouvons constater qu'ils se mouillent parfaitement. Dans un verre de montre, nous ne verrons qu'avec peine la ligne de démarcation entre l'eau et le verre. Après quelques jours, les verres peuvent perdre spontanément cette propriété. Il suffira pour la leur faire retrouver, de les repasser quelques instants dans la flamme. Ils se mouilleront de nouveau parfaitement.

Ces divers passages dans la flamme restent-ils sans importance pour nos mesures ? Ils peuvent provoquer le dépôt sur la surface du verre de différentes substances provenant des résidus de combustion du gaz. Mais nous avons constaté, après DEVAUX et LECOMTE DU NOUY, que ces produits, s'ils se déposent, restent sans influence sur nos résultats. Un verre, qui se mouille mal, n'est pas nécessairement contaminé par des corps gras, mais il est suspect de l'être et comme tel il doit être rejeté. Des expériences systématiques nous ont conduit à trouver qu'environ un tiers de ces verres fournissent des résultats de tension superficielle plus ou moins abaissés. Nous allons voir que cette question de mouillabilité pose d'autres problèmes.

5° *Forme et contenance.* — A première vue il semble que ces deux facteurs soient sans effet sur la valeur de nos résultats. Mais LECOMTE DU NOUY a montré, à propos des protéines du sérum de lapin, qu'il y a adsorption des molécules d'une solution à la surface de séparation eau-verre. En effet, les molécules ne sont pas seulement adsorbées à la surface de séparation contre l'air de la solution avec une certaine force de cohésion qui détermine justement la valeur de la tension superficielle, elles sont aussi entraînées à la périphérie du vase qui les contient en couches orientées provoquant aussi un appauvrissement en molécules de l'intérieur de la masse de la solution. Ce phénomène d'adsorption sur les parois des récipients sera d'autant plus intense, que la surface de contact sera plus étendue. De plus, elle doit être facteur du temps de ce contact ; l'adsorption nulle à 0 minute ira en augmentant jusqu'à une certaine limite, qui semble ne plus pouvoir être dépassée quelque soit le temps de séjour de la solution dans le vase.

Cette adsorption amène une diminution des molécules libres susceptibles de monter vers la surface de séparation eau-air, ce qui devrait provoquer une augmentation de la tension superficielle particulièrement sensible aux très faibles concentrations. LECOMTE DU NOUY a pu ainsi mettre en évidence des variations des minima correspondants aux formations des couches monomoléculaires d'oléate de sodium. Les déplacements de ces minima par rapport aux concentrations étaient en relation certaine avec les modifications des surfaces en contact.

Ces expériences de LECOMTE DU NOUY ont été critiquées par de nombreux auteurs. C'est ainsi que J.-M. GOHLEN (52) en opérant par la méthode photographique d'une bulle d'air retrouve les minima signalés pour des concentrations très différentes de celles données par LECOMTE DU NOUY, R. BUCKLEY et F.-G. BITNER (17) n'aperçoivent pas de minimum brusque dans les valeurs des tensions superficielles des solutions de savon mesurées au tensiomètre, en atmosphère privé de gaz carbonique. La baisse de la tension

superficielle se poursuit régulièrement avec le temps. Pourtant l'adsorption sur les surfaces du verre n'est pas niable. J. WULFF (179) l'étudie et précise qu'elle se fait par couches monomoléculaires. Dans un tube capillaire elle dépendrait de la courbure de la surface, et serait de 7 couches pour un diamètre de 0,8 mm.

Les concentrations auxquelles LECOMTE DU NOUY a pu mettre en évidence ce phénomène sont inférieures à $M \times 10^{-3}$. A des dilutions semblables nos sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sont extrêmement peu tensio-actifs. Il faudrait atteindre des concentrations de l'ordre de $M \times 10^{-2}$ pour pouvoir juger de l'amplitude de cette adsorption sur les parois de verre de nos réceptifs. Dans ces conditions il est évident qu'il restera assez de molécules tensio-actives dans des solutions aussi riches en sels, pour former une couche superficielle orientée, même si l'adsorption sur le verre est réellement importante ? Mais nous savons que les concentrations adsorbées à la surface eau-verre sont beaucoup plus importantes, que s'il n'y avait qu'une seule couche de molécules orientées (J.-W. Mc. BAIN et G.-P. DAVIES (5)). Sous la première couche monomoléculaire saturée, viennent s'ajouter peu à peu d'autres couches orientées de saturation progressivement décroissantes jusqu'à tomber à la teneur de la masse de la solution.

Le temps pour que cette stratification des molécules soit complète a été évalué à 2 heures par LECOMTE DU NOUY. Comme il sera montré plus loin, cette limite atteint plusieurs jours avec nos sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. C'est donc que des molécules tensio-actives continuent à être adsorbées vers les couches superficielles déjà existantes à la surface. Ce phénomène est beaucoup plus lent que celui que nous constatons pendant les premières minutes qui suivent une agitation ; mais cet afflux de molécules n'en concourt pas moins à diminuer l'énergie totale du système, c'est-à-dire sa tension superficielle.

Il semble que l'importance que jouent ces couches orientées en-dessous des couches superficielles dans la baisse de la tension superficielle soit plus grande que ne l'avait cru LECOMTE DU NOUY. Ce dernier ne voyait plus de changement dans la tension des solutions d'oléate de sodium dont les concentrations sont supérieures à 0,002 N, le nombre des molécules dissoutes étant alors trop important. Mais cette limite est reportée jusqu'à 0,164 N par J.M. GOHLEN (52) pour le même sel ; tandis que nous voyons les tensions superficielles des solutions des sels de la base « Novocaïne » croître avec les concentrations jusqu'à $\frac{M}{54,5}$ qui est la plus élevée que nous ayons étudiée ; elle correspond à une solution égale à 0,018 N.

C'est à la même conclusion qu'arrive W.-M. BOND et H.-O. PULS (11). Ils établissent que la tension superficielle d'un liquide,

mais non d'une solution, atteint sa valeur finale après 0,005 seconde (et peut-être déjà après 10^{-9} seconde).

Lorsque l'on passe des liquides purs aux solutions aqueuses, on trouve que la tension superficielle initiale doit être identique à celle de l'eau distillée. La phase superficielle de ces solutions ne se forme que graduellement, provoquant surtout au début, des modifications de la tension superficielle qui peuvent être très importantes. Les diminutions, qui s'observent ensuite, dépendent du temps mis par les substances dissoutes pour diffuser de l'intérieur vers les interfaces du liquide. Le fait est exact à toutes les concentrations, mais il n'est possible d'exprimer par une équation les valeurs de la tension superficielle en fonction du temps, que pour des solutions diluées.

Nous concevons maintenant, que le nombre des molécules tensio-actives susceptibles d'abaisser la tension superficielle est très élevé, de beaucoup supérieur à celui qu'exigerait la formation d'une ou plusieurs couches de molécules à la surface. Il devient évident que l'adsorption sur le verre peut produire une augmentation de la tension superficielle, même pour des concentrations de l'ordre de $M \times 10^{-2}$.

Nous avons fait des essais pour savoir quelle pouvait être l'importance de cette variation avec les solutions que nous employons pour nos expériences, en nous plaçant dans des conditions expérimentales habituelles. Nous avons opéré avec des solutions de chlorhydrate, de phénylpropionate et de gluconate de p. amino-benzoyldiéthylaminoéthanol à des concentrations équivalentes en base, correspondant à des solutions de chlorhydrate à 5 %, 2 %, 1 %, 1/2 %, soit M/54,5, M/136,5, M/272,5 et M/545 :

Nous avons mis 3 cc. de solution dans un verre de montre de 7 cms. de diamètre, ayant un rayon de courbure correspondant à la division 7 du sphéromètre. Dans ces conditions le rapport :

$$\frac{\text{Surface d'adsorption contre le verre} + \text{Surface d'adsorption contre l'air}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{S}{V} = 10,87$$

Le reste de la même solution est placé dans un récipient cylindrique de 4 cms. de diamètre tel que le rapport S/V deviennent égal à 1,25 pour 50 cc. de solution. Les mesures ont été effectuées après 20 minutes, 2 heures, 24 heures, 48 heures et les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU N° I

Influence du rapport $S/V = \frac{\text{Surface d'adsorption}}{\text{Volume de la solution}}$ sur la valeur de la tension superficielle

Chlorhydrate de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Concentrations .		20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	S/V : 10,87	72.8	72.8	72.8	72.7
	S/V : 1,25	72.8	72.8	72.7	72.7
2 %	S/V : 10,87	72.8	72.8	72.8	72.8
	S/V : 1,25	72.8	72.8	72.8	72.8
1 %	S/V : 10,87	73.8	73.8	73.7	73.5
	S/V : 1,25	73.8	73.8	73.8	73.6
0,5 %	S/V : 10,87	73.8	73.8	73.7	73.6
	S/V : 1,25	73.8	73.8	73.7	73.6

Gluconate de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Concentrations .		20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	S/V : 10,87	58	57.3	55.1	54.2
	S/V : 1,25	58	57.3	53.3	53
2 %	S/V : 10,87	70	68.1	66.4	66
	S/V : 1,25	70	68	66.2	65.3
1 %	S/V : 10,87	71.4	70.4	68.6	68.3
	S/V : 1,25	71.4	70.4	68.2	67.8
0,5 %	S/V : 10,87	72.6	71.9	70.6	70.1
	S/V : 1,25	72.5	71.6	69.9	69.5

Phénylpropionate de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Concentrations .		20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	S/V : 10,87	59.7	59.5	59.3	58.9
	S/V : 1,25	59.7	59.5	59.3	59
2 %	S/V : 10,87	64.8	64.8	64.8	64.8
	S/V : 1,25	64.8	64.8	64.8	64.8
1 %	S/V : 10,87	68	66.9	67.3	68
	S/V : 1,25	68	66.9	67.3	67.7
0,5 %	S/V : 10,87	69.8	68.9	68.7	69.2
	S/V : 1,25	69.6	68.9	68.6	69.2

Ainsi les différences de la tension superficielle sont pratiquement inexistantes pour les deux rapports S/V envisagés. Les solutions de Gluconate de la base « Novocaïne » ont pourtant une tensio-activité plus grande lorsqu'elles sont conservées dans les vases cylindriques, mais la différence est assez faible, en regard des phénomènes de décomposition dans les solutions aqueuses, qui se produisent probablement avec ce sel et de leur influence sur les valeurs de la tension superficielle.

Il semble que nous puissions conserver indifféremment nos solutions dans des verres de montre ou dans des récipients plus grands, sans craindre des modifications appréciables de la tension superficielle autres que celles dues au vieillissement.

La quantité de liquide contenue dans un verre de montre ne peut pourtant pas être inférieure à une certaine limite. Au dessous de 2,5 cc. la surface ne pourrait plus être considérée comme non déformée par le soulèvement du film liquide pris dans l'anneau et par les effets capillaires sur les parois. Avec un verre dont la mouillabilité serait plus ou moins imparfaite, il nous faudrait des quantités de liquide bien supérieures. Les contours de notre solution seraient, en effet, irréguliers, alors qu'il est nécessaire d'assurer entre les deux points opposés de tous les diamètres de la solution une distance supérieure au diamètre de l'anneau.

6° *Nature des verres.* — L'influence de la qualité des verres semble négligeable pour nos mesures de tension superficielle contre l'air, pourtant nous avons employé par prudence des verres durs en bohème ou en pyrex.

7° *Eau bidistillée.* — Nous distillons l'eau ordinaire, fournie par la ville de Paris à un p H. voisin de 7,3, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant à pointes, lequel est raccordé à un réfrigérant descendant à eau. Tout ce matériel est en pyrex, chacune des parties étant reliées à ses voisines par des rodages à l'émeri.

Nous faisons deux distillations, la première en présence de permanganate de potassium, la deuxième en présence de baryte hydratée. Aux deux distillations, nous rejetons les premiers et derniers dixièmes du distillat, afin d'éliminer toute trace de produits volatils ou fixes. L'eau distillée est reçue dans un récipient en pyrex préalablement nettoyé avec les précautions habituelles. Ce ballon est bouché par un tube effilé, pour la sortie de l'air ; par l'autre trou un tube est relié au réfrigérant descendant par un raccord en caoutchouc. Pour la conservation de notre eau nous fermons ce ballon renversé par un bouchon de caoutchouc dans lequel passent le tube en verre pyrex destiné à la sortie de l'eau et le tube effilé plongeant jusqu'au fond du ballon pour permettre l'entrée de l'air. Comme l'indique LÉCOMTE DU NOUY nous avons évité les bouchons émeris en verre, qui sont toujours plus ou moins enduits de corps gras.

Avant chaque série de mesures, nous vérifions le p H. et la tension superficielle de notre eau bidistillée. Le p H. varie peu avec les échantillons et reste constant pendant la conservation entre 5,4 et 5,5. La valeur initiale de la tension superficielle est toujours comprise entre 73,9 dynes et 74,2 dynes, mais cette valeur baisse très rapidement de 0,3 à 0,4 dyne. Cette baisse continue beaucoup plus lentement, si bien que nous ne pouvons conserver notre eau bidistillée plus de 4 ou 5 jours, jusqu'à ce que sa tension superficielle atteigne 73,5 dynes. Au-dessous de ce chiffre nous rejetons notre échantillon.

Nous ignorons la raison, qui nous fait trouver une tension superficielle un peu supérieure à celle que donne LÉCOMTE DU NOUY pour l'eau bidistillée : soit 73,6 dynes. Cette différence peut provenir de la distillation elle-même que cet auteur réalise dans un appareil entièrement métallique, mais sans donner le p H. de l'eau ainsi obtenue. Le mode de conservation, réalisée par LÉCOMTE DE NOUY, sous atmosphère d'azote joue peut-être un rôle.

Nous ne pouvons donc avoir pour chaque solution des sels de la base « Novocaïne » une eau distillée ayant une tension superficielle absolument constante. Dans ces conditions, comment obtiendrions-nous des chiffres comparables ? Au cours de nos essais nous avons pu vérifier que l'abaissement de la tension superficielle des solutions des sels tensio-actifs ne dépend pas de la valeur initiale de la tension superficielle de l'eau, au moins dans les limites assez étroites où nous avons opéré (différence n'atteignant au maximum que 0,6 dyne). Des mesures effectuées avec la même concentration du même sel, mais avec des eaux ayant des tensions superficielles de 74 et 73,6 dynes nous ont donné des abaisssements identiques de cette tension initiale.

Il nous a donc semblé logique de substituer cette notion d'abaissement de la tension superficielle à celle de la tensio-activité absolue ; car ces abaisssements sont tous comparables entre eux. De même nous avons décidé pour la commodité d'interprétation de nos résultats de considérer toutes nos solutions comme faites à partir d'une eau bidistillée ayant une tension superficielle égale à 74 dynes. Il nous suffit pour cela de réajuster tous les résultats d'une série de mesures en les augmentant de 0 à 0,3 dyne, ou en les diminuant de 0 à 0,2 dyne suivant la tension superficielle de l'eau distillée utilisée pour préparer les solutions.

Mesure des tensions interfaciales.

Les méthodes employées dérivent des techniques utilisées pour la mesure de la tension superficielle. Nous nous proposons d'effectuer des mesures à l'interface eau-huile d'olive. La méthode de

la photographie des bulles d'air est évidemment inapplicable contrairement aux trois autres procédés, qui peuvent théoriquement être employés.

A. — *Méthode de l'ascension capillaire*

Il suffit de remplacer l'air dans le tube capillaire par le liquide dont on désire le contact avec la surface de la solution. La tension interfaciale est alors facteur de la hauteur à laquelle s'élève la surface de séparation dans le tube capillaire, du diamètre de ce tube, des densités des liquides en présence et de l'angle de contact du

ménisque avec le verre. Soit la formule :
$$T = \frac{r \times h (d_1 - d_2) \times g}{2 \cos. \theta}$$

Sous cette forme très simple cette méthode a été appliquée par W.-M. COLEBROOK REYNOLDS (24) pour mesurer les tensions interfaciales statiques des liquides purs. Les méthodes du double tube capillaire de SUDGEN et de l'ascension capillaire horizontale de FERGUSON, conservent ici aussi leurs avantages.

Mais toutes les critiques formulées précédemment sont encore valables. C'est ainsi que la surface de séparation entre les liquides peut-être difficile à situer exactement, et que le lavage des nombreux tubes, nécessaires pour effectuer des mesures comparatives, peut être rendu encore plus pénible s'ils sont souillés par de l'huile.

M. HUBLLOT (54 *bis*) a tout récemment appliqué la méthode de « la goutte pendante » de PICON à l'étude des tensions interfaciales. Pour cela la lamelle liquide introduite dans le tube capillaire est repoussée par la pression d'une colonne du deuxième liquide versée avec une extrême lenteur dans la partie supérieure du tube. Il suffit de connaître la hauteur de cette colonne au moment où le ménisque de séparation des deux liquides se trouve tangent à l'extrémité de tube capillaire pour en déduire la valeur de la tension interfaciale.

Remarquons que toutes ces méthodes d'ascension capillaire perdraient beaucoup d'intérêt, par suite de l'adsorption des particules colloïdales sur les verres, si nous désirions les appliquer à nos solutions pour des mesures faites après un certain temps de conservation.

B. — *Méthode des gouttes*

Elle consiste à compter le nombre des gouttes formées à l'extrémité d'un tube capillaire plongeant, pour notre cas, dans l'huile d'olive. Ce décompte peut être effectué automatiquement par le tonomètre de KOPACZEWSKI, qui peut également servir pour les mesures de tensions interfaciales. Personnellement nous avons adopté, comme précédemment, la pipette de DUCLAUX jaugée à 5 cc.

Le calcul de la valeur exacte des tensions interfaciales, devrait

se déduire aussi facilement que celui de la tension superficielle depuis la formule générale : $P = 2\pi r T f(r/a)$. Mais ici nous allons voir que les causes d'erreur deviennent extrêmement nombreuses et des plus importantes, et que le facteur de correction $f(r/a)$ acquiert une valeur si grande, que sans sa connaissance exacte, on ne saurait obtenir des valeurs, même approchées, de la tension interfaciale.

Dans ces conditions, nous n'avons pas cherché à déduire la valeur de la tension interfaciale du nombre de gouttes trouvé. Les variations de ce chiffre sont d'ailleurs assez importantes pour nous permettre de comparer les activités interfaciales des molécules de nos divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, et d'étudier les influences des concentrations et du temps de conservation.

La tension interfaciale ne peut avoir une valeur rigoureusement fixe, que si les deux liquides sont parfaitement purs, et complètement insolubles l'un dans l'autre. Or, ces deux conditions ne sont pas réalisées avec l'eau et l'huile d'olive. Nous voyons que le problème, pour trouver la valeur absolue de la tension interfaciale sera beaucoup plus compliqué que pour les tensions superficielles. Il faudra définir exactement les deux liquides choisis et les conditions de leur emploi.

Les solubilités respectives de l'eau dans l'huile et de l'huile dans l'eau vont amener des modifications continues à leur interface, qui se poursuivront jusqu'à ce que ces deux liquides soient saturés l'un par l'autre. J.-R. POUND (102) précise que la tension interfaciale ne deviendra constante qu'à cette condition. Elle s'exprimera alors par la loi d'ANTONOW (3) : la tension interfaciale entre deux liquides non miscibles est égale à la différence des tensions superficielles de ces deux liquides respectivement saturés l'un par l'autre.

Dans le cas où l'un des liquides contiendra des substances dissoutes le problème se compliquera encore. La règle d'ANTONOW n'est plus valable, dès l'instant que des molécules orientées sont attirées à l'interface (F.-J. NELLENSTUYN (97)). La force d'attraction à l'interface peut être si grande que des molécules y précipitent quand leur concentration devient trop forte. H. DEVAUX (28) montre que, dans ce cas, l'adsorption est particulièrement intense, ce qui ne se produit pas en général avec les solutions colloïdales. Mais la destruction de l'état colloïdal par n'importe quelle méthode (addition d'un certain sel par exemple) peut permettre la production d'une accumulation aussi intense.

F. BARILLET et A. CHOISNARD (6) ont donné les règles d'évolution des tensions interfaciales entre deux solutions. Dans un système formé de deux liquides non miscibles, et d'une phase solide soluble dans les deux phases liquides, la phase solide s'en va généralement dans celle des deux phases liquides qui la dissout mieux. Lorsque

l'une des deux phases liquides est saturée ou sursaturée, la phase solide s'en va dans la phase liquide non saturée. Elle en ressort si l'on ajoute à la première phase assez de solution non saturée, pour que sa saturation soit plus faible que celle de la deuxième phase.

Ainsi une partie des molécules des sels de la base « Novocaïne » vont passer dans la phase huileuse jusqu'à ce que celle-ci soit proche de sa saturation. Cette condition sera longue à être remplie, d'autant plus que le volume de l'huile sera plus grand par rapport à la surface de séparation respective de ces deux phases l'une par l'autre.

Nous voyons à quel point la valeur absolue de la tension interfaciale est difficile à définir. Il semble évident, que les résultats obtenus seront, avant tout, comparatifs, d'où la nécessité d'établir la technique opératoire avec une extrême rigueur.

Le temps de formation des gouttes est le plus important de ces facteurs. Il semble qu'il soit nécessaire d'adopter une cadence plus lente que dans l'air, car les gouttes sont plus grosses et se détachent plus facilement de l'extrémité du compte-gouttes. D'après LECOMTE DU NOUY, ce temps de formation doit être compris entre 30 et 120 secondes. M. CANALS et RAMAHENINA-RANAINO (19), adoptent le temps de 3 secondes pour la formation de 10 gouttes. A cette rapidité plus grande correspondent d'ailleurs des valeurs plus élevées de la tension interfaciale, qui a eu moins de temps pour évoluer vers son équilibre statique : (23 dynes au lieu de 15, 4 dynes pour la tension interfaciale eau-huile d'olive).

La valeur des résultats trouvés avec cette méthode est mise en cause par L.-J. WEBER et J. TRAUBE (177). Ils estiment que le nombre des gouttes n'est pas une mesure directe de la tension interfaciale, bien que les chiffres trouvés correspondant d'assez près à ceux fournis par les autres méthodes. D'après R.-L. HOWARD et T. SOLLMANN (68), il est nécessaire de tenir compte des densités des liquides en présence et de compter les gouttes d'huile dans l'eau et dans la solution. La tension serait donnée par la formule : $T =$

$(N_w \times N_s) \left(\frac{D_s - D_o}{D_w - D_o} \right)$ qui introduit des facteurs ressortissant de trois phases liquides : huile, eau distillée, solution aqueuse, c'est-à-dire :

N_w : nombre des gouttes d'huile dans l'eau,
 N_s : — — — — — la solution aqueuse,
 D_w : densité de l'eau,
 D_o : — de l'huile,
 D_s : — de la solution.

D.-W. HARKINS, F.-E. BROWN et E.-C.-H. DAVIES (62), ont déterminé la longueur de la goutte idéale suivant la technique que nous avons décrite pour les mesures de la tension superficielle.

Mais ici la méthode est très délicate, et exige des corrections nombreuses qui rendent son application extrêmement limitée. HARKINS ne l'a employée qu'avec des liquides aussi purs que possible, et ses résultats n'ont concordé avec ceux trouvés par la majorité des expérimentateurs, que pour les liquides s'étalant sur l'eau. La tension interfaciale, donnée par cette méthode pour l'eau contre l'huile d'olive est de 17 dynes, intermédiaire entre les deux valeurs que nous avons citées plus haut.

D'après D.-G. DERVICHIAN (26) l'huile d'olive étant un liquide qui s'étale sur l'eau, la force d'attraction de ses molécules pour l'eau doit être plus grande que la tension superficielle de l'huile, si bien qu'un film d'huile restera dans tous les cas sur l'eau. La tension superficielle de l'eau n'est plus alors $YA = 74$ mais YA' valeur inférieure à la précédente. La tension interfaciale est aussi abaissée YAB n'étant plus exprimé par $YA - YB$ mais par $YA' - YB$. Dans ces conditions il devient normal de trouver une tension interfaciale aux environs de 20 dynes, très inférieure à la différence des tensions superficielles de l'eau et de l'huile d'olive : soit $74 - 33 = 41$ dynes.

C. — Méthode de l'arrachement d'un objet.

D'après LECOMTE DU NOUY, les méthodes n'utilisant pas un mince anneau de platine, doivent être rejetées pour les mesures des tensions interfaciales, à cause de leur manque de sensibilité.

M. HUBLOR (54 *bis*) vient pourtant d'utiliser avec succès la méthode d'arrachement d'une lame de verre. Il opère de façon identique à la technique suivie pour les tensions superficielles. Une lame se mouillant parfaitement est introduite dans le liquide supérieur et enfoncée jusqu'au contact avec le liquide inférieur. La traction qui se produit à ce moment correspond à la tension interfaciale. Cette méthode est difficilement applicable lorsque le liquide supérieur est huileux, tout mouillage régulier de la lame par le liquide inférieur étant rendu illusoire.

Dans la méthode de l'arrachement d'un anneau, ce dernier est amené à la surface de contact entre l'eau et l'huile, et une force suffisante pour l'arracher à cette surface lui est appliquée. Cet arrachement peut s'effectuer dans les deux sens, l'anneau étant tiré de l'eau dans l'huile, ou poussé de l'huile dans l'eau. Dans ce dernier cas il est indispensable que l'anneau soit enfoncé perpendiculairement au plan de séparation des liquides.

Les modifications de LECOMTE DU NOUY sur son tensiomètre ont porté sur la torsion du fil qui peut s'effectuer dans les deux sens. L'anneau est suspendu de façon rigide à l'extrémité du bras de levier au moyen d'un parallélogramme articulé et équilibré, et le vernier est gradué sur toute sa circonférence.

Cet appareil, ainsi modifié, permet des mesures dans les deux

sens ; mais il perd son intérêt dans le cas des mesures eau-huile. D'après LECOMTE DU NOUY et L. LEPRINCE RINGUET (158), des résultats constants ne peuvent être obtenus dans ce cas, que par passage de l'anneau de l'eau dans l'huile à l'exclusion du sens huile dans l'eau. L'huile étant plus légère que l'eau, ce sera donc une force dirigée vers le haut qu'il faudra appliquer à l'anneau. Le tensiomètre habituel peut donc être employé dans les conditions déjà exposées.

On peut ainsi effectuer des mesures après des temps de contact aussi prolongés qu'il est nécessaire, et obtenir des résultats s'étalant depuis la tension dynamique jusqu'à la tension statique. Il faut remarquer que la rapidité, avec laquelle l'arrachement de l'anneau est obtenu, ne peut atteindre une limite aussi basse que pour les mesures contre l'air. LECOMTE DU NOUY opère en 30 secondes, temps qui semble constituer le minimum réalisable.

L'anneau doit être amené à la surface de la solution aqueuse avant que l'huile soit versée. Le passage de l'huile dans l'eau nécessiterait une certaine force et l'arrachement, plutôt brutal, amènerait de trop grandes perturbations dans les couches moléculaires voisines de l'interface. De plus l'anneau conserverait sur sa périphérie des gouttelettes ou même un film d'huile qui rendrait toute mesure précise illusoire. Le tensiomètre reste donc immobilisé pendant la durée d'une mesure, ce qui constitue un inconvénient grave lorsque l'on désire effectuer de nombreuses expériences. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre statique est toujours très long, de 20 à 150 heures pour l'eau et les huiles pures d'après LEPRINCE-RINGUET.

La sensibilité de la méthode est très diminuée pour les faibles tensions interfaciales. Pratiquement les mesures deviennent imprécises au-dessous de 6 dynes et impossibles à 5 dynes, si l'on se sert du tensiomètre et de l'anneau habituels. Cette sensibilité serait améliorée lorsque le diamètre de l'anneau est augmenté (tensiomètre interfacial par exemple) avec lequel LECOMTE DU NOUY emploie des anneaux ayant jusqu'à 12 cm. de circonférence.

D'après G. ORBAN et L. REINER (98), la valeur de la tension lue sur le vernier, doit être corrigée. Il faut tenir compte du rayon de l'anneau et du rapport r/a soit (rayon/racine carrée de la cohésion spécifique). La fonction $F(r/a)$ correspondant à cette relation a été trouvée égale à 1 quand le rapport r/a est supérieur à 3. Il est donc nécessaire que l'anneau soit assez grand.

Les autres facteurs de correction, que nous avons vu pour les tensions superficielles : table de HARKINS et JORDAN, formule tenant compte du poids de liquide soulevé par l'anneau n'ont pas été précisés dans le cas des mesures interfaciales.

Il semble qu'il soit nécessaire de prendre quelques précautions au moment de l'arrachage de l'anneau, car le déchirement du film

liquide ne se produit pas brutalement, mais avec une lenteur relative. Le soulèvement du film est à ce moment assez considérable ; il faut donc remonter suffisamment le corps du tensiomètre pour assurer l'horizontalité du bras de levier, repéré dans la lunette. Enfin l'arrachement doit se produire au même moment sur tout le pourtour de l'anneau ; dans le cas contraire l'arrachement se poursuivrait pendant un certain temps, ce qui empêcherait toute mesure exacte.

La régularité de la forme de l'anneau et son horizontalité parfaite sont donc des facteurs importants, lorsque le tensiomètre est employé pour des mesures interfaciales ; les autres, énumérés pour les tensions superficielles, jouent de façon identique.

Il est indispensable que le diamètre du récipient, renfermant les liquides, soit notablement plus grand que celui de l'anneau, pour que celui-ci ne soit pas soumis à l'action des forces capillaires s'exerçant sur les parois, forces qui l'attireraient vers la surface du verre. Enfin ces récipients doivent pouvoir renfermer une quantité assez grande de liquide ; en effet le soulèvement important du film liquide avant l'arrachement oblige à verser une couche relativement épaisse d'huile sur la surface de la solution aqueuse.

TECHNIQUES OPÉRATOIRES

A. — *Méthode stalagmométrique.*

1^o *Température.* — Nous avons vu que la tension superficielle de l'eau, baissait parallèlement à l'augmentation de la température. Il en est de même pour la tension superficielle de l'huile d'olive. M. CANALS et M. E. FLOUS (18), proposent la formule suivante pour exprimer cette diminution entre 0 et 150 degrés : $f = 36,5 - 0,073 T$ dans laquelle 36,5 serait la tension superficielle de l'huile à 0°, et « T » la température. A 20° : $f = 35$ dynes. L'agitation des molécules d'huile à la surface contre l'air est moins augmentée que celle de l'eau par accroissement de la température.

Il est curieux de noter que les tensions interfaciales ne diminuent pas nécessairement avec les augmentations de la température. Elles peuvent ne pas varier ou même augmenter, comme on l'observe avec l'éther ou le sulfure de carbone. La tension interfaciale eau-huile d'olive baisse quand la température s'accroît, mais nous n'avons pu trouver de variations sensibles, pour une différence maximum de 8°. Dans cette même condition les baisses de tensions superficielles sont respectivement de 0,8 dyne pour l'eau distillée et de 0,5 dyne pour l'huile d'olive.

2^o *Surface d'arrachement de la goutte.* — Le nombre des gouttes étant plus faibles que pour les mesures des tensions superficielles,

il est absolument nécessaire de bien fixer le diamètre extérieur du tube capillaire. Les bords de ce dernier, évidemment rodés sur leur face externe, sont essuyés avec un morceau de papier filtre avant d'être introduit dans l'huile d'olive. Mais nous laissons toujours pendre une très petite quantité de solution à l'extrémité de ce tube, afin que cette extrémité ne soit pas souillée par de l'huile. L'introduction doit être faite lentement, pour que cette petite goutte ne soit pas projetée sur les parois du tube, ou détachée en partie.

La moindre souillure sur l'extrémité du compte-gouttes entraîne des variations considérables du nombre des gouttes, empêchant toute mesure comparative. Nous avons vu le nombre des gouttes passer de 25 à 34 à l'interface eau distillée huile d'olive, sous la seule influence de l'irrégularité de la surface d'arrachement de ces gouttes.

3° *Orientation de l'appareil.* — La verticalité de la pipette est assurée de la même façon que pour les mesures de tension superficielle, au moyen d'une éprouvette dans laquelle a été versée l'huile d'olive. On règle la hauteur de l'huile pour que l'extrémité du compte-gouttes y enfonce de 2 centimètres.

4° *Temps d'écoulement.* — Nous savons à quel point les variations dans la vitesse d'écoulement des gouttes peuvent influencer les valeurs des tensions interfaciales. Nous avons adopté la cadence de 2 secondes par goutte ; comme étant celle convenant le mieux pour la bonne formation des gouttes. Nos mesures sont plus rapides qu'en adoptant la vitesse conseillée par LECOMTE DU NOUY, et beaucoup plus lentes qu'en prenant la cadence suivie par CANALS. Cette dernière est trop rapide lorsque l'on opère avec des solutions peu tensio-actives, car les dernières gouttes s'écoulant de la pipette n'ont pas un temps suffisant pour se former.

Nos résultats des mesures de la tension interfaciale ont bien été intermédiaire entre ceux donnés par ces deux auteurs pour l'eau bidistillée contre l'huile d'olive : 19,8 dynes contre 15,4 par le tensiomètre et 24,5 contre 23 gouttes trouvées par CANALS. D'autres facteurs, que nous verrons plus tard, interviennent pour modifier ces résultats.

5° *Huile employée.* — Il importe de déterminer avec précision les qualités de l'huile d'olive, car sa pureté est un facteur de toute première importance. D'après J.-F. CARRIÈRE (20) la tension interfaciale aurait immédiatement une valeur fixe, si l'huile ne contenait aucun acide gras libre. Les molécules d'acide viennent s'orienter à la surface suivant les théories de LANGMUIR et de HARKINS, en couches parallèles, et la valeur de la tension interfaciale est directement proportionnelle à la grandeur de cette couche. Il nous faudra

donc mesurer l'acidité de notre huile, en suivant exactement la méthode décrite dans le Codex : dissolution d'un échantillon de 10 cc. dans du chloroforme, addition d'alcool à 95° et titrage par la soude N/10.

La tension superficielle baisse d'ailleurs parallèlement à la diminution de l'acidité. La stabilité n'est atteinte que pour des huiles parfaitement neutres. Nous avons été obligé de neutraliser nos échantillons d'huile afin d'éliminer les différences de tension interfaciale venant des origines diverses de nos huiles d'olive vierges. Nous avons ainsi pu constater une différence de 1 dyne avant neutralisation, qui disparaissait totalement après l'addition de la quantité théorique de soude.

Nous avons complété la caractérisation de nos huiles en prenant pour chacune la densité, et en mesurant son indice d'iode. La densité moyenne a été de 0,9145 mesurée au pycnomètre, et l'indice d'iode moyen s'est élevé à 82 en suivant la méthode décrite au codex.

6° *Eau distillée.* — Si la tension superficielle de l'eau distillée ne varie que faiblement suivant les échantillons, malgré des différences de p H., il n'en est pas ainsi pour les tensions interfaciales eau contre huile d'olive. H. HARTRIDGE et R.-A. PETERS (65) ont montré que cette tension interfaciale dépend dans une large mesure du p H. de l'eau. Plus l'eau est acide, plus la tension sera faible, ce qui peut s'expliquer par la mise en liberté d'acides gras dans les couches huileuses voisines de la surface de séparation. Au voisinage du p H. : 7 une variation de 1 unité conduisant au p H. 6 ou 8 ; produit des différences pouvant atteindre 35 % des valeurs de la tension interfaciale.

C. BELCOT (8) insiste aussi sur l'importance du p H. dans les mesures interfaciales. Ce serait surtout les ions OH qui produiraient les chutes de tension mesurées par la méthode stalagmométrique. C'est ainsi que les solutions de même p H. mais de concentrations différentes auraient une tension interfaciale identique.

Nous n'emploierons pour préparer nos solutions que de l'eau bidistillée dont le p H., égal à 5,4 — 5,5, est pratiquement invariable pendant la conservation.

Il est aussi nécessaire, que les solutions des sels de p. aminobenzoyle-diéthylaminoéthanol préparées à partir de cette eau bidistillée, aient des p H. assez voisins pour qu'elles puissent être comparées entre elles. Dans l'hypothèse contraire les variations de la tension interfaciale pourraient être dues en partie aux différences des p H. Or, aux mêmes concentrations les p H. sont très voisins, exception faite pour les solutions d'isobutyrate nettement plus alcalines. L'amplitude des variations du p H. pour les solutions d'un même sel sont faibles, elles ne dépassent jamais une unité. Nous sommes

donc autorisés à comparer nos résultats entre eux, ce qui semble se confirmer par la régularité des courbes obtenues.

7° *Tension interfaciale eau-huile d'olive.* — Puisque toutes nos mesures stalagmométriques peuvent être considérées comme pratiquement dynamiques, les variations de la tension interfaciale, qui pourraient se produire sous l'action du temps, resteront sans importance. Il n'en sera pas ainsi pour les mesures effectuées au tensiomètre de LECOMTE DU NOUY. Nous n'avons d'ailleurs pas essayé de déterminer la valeur réelle de la tension interfaciale au moyen de cette méthode stalagmométrique, le nombre des gouttes obtenues restant notre seul élément de comparaison.

B. — *Méthode de l'arrachement d'un anneau*

Nous savons que les modifications principales du tensiomètre à tensions interfaciales portent sur la forme et la dimension de l'anneau. Nous avons personnellement employé le même anneau de platine qui nous servait pour les mesures contre l'air. Sa forme est donc parfaitement circulaire, et nous faisons attention à ce qu'il puisse être considéré comme parfaitement plan. Un inconvénient résulte pourtant du peu d'écartement de ses branches. En effet un film liquide d'huile se produisait parfois entre elles, augmentant assez le poids de liquide soulevé par l'anneau pour introduire une cause d'erreur appréciable dans nos mesures. Nous y avons remédié en écartant ces branches dans leur partie supérieure, jusqu'à les amener à un écartement identique au diamètre de l'anneau dans toute la partie immergeable.

Le nettoyage de l'anneau doit être fait avec un grand soin, de l'huile pouvant remonter jusque dans sa boucle supérieure pendant le chauffage au bec Bunsen.

L'arrachement de l'anneau est assez difficile à effectuer dans des conditions toujours semblables. Il ne se produit pas une secousse brutale comme pour les mesures contre l'air, mais une montée considérable dans la couche huileuse au sommet de laquelle l'anneau se détache lentement. De plus, l'huile joue le rôle de frein pour ralentir la montée de l'anneau, si bien que le bras de levier heurte le cavalier rupteur de courant avec une force insuffisante pour le faire se soulever ; dans ces conditions l'usage de l'appareil électrique automatique est impossible.

La remontée dans l'huile est si prononcée, l'arrachement de l'anneau se produit avec une telle douceur, qu'il est impossible d'assurer l'horizontalité du bras de levier au moment de l'arrachement, si on provoque celui-ci au moyen de la molette du vernier. Suivant l'expression, que nous avons déjà employée, on sent l'appareil devenir mou longtemps avant que l'arrachement soit susceptible

de se produire. Nous laissons l'anneau se détacher seul en agissant uniquement sur la molette commandant l'ensemble mobile du corps du tensiomètre, à partir du moment où cette sensation de mollesse devient particulièrement nette. A cet instant le bras de levier regardé dans la lunette baisse toujours sans qu'il soit possible de le maintenir horizontal.

La valeur de la tension interfaciale trouvée avec cette façon d'opérer est inférieure de $2/10$ à $5/10^e$ de dyne à celle que l'on obtiendrait en agissant sur le vernier jusqu'au moment de l'arrachement.

1^o Récipients et remplissages. — Nous nous sommes servis de vases à précipiter en verre de bohème nettoyés avec les précautions d'usage. Il importe que leur diamètre soit fixé de façon constante, la valeur de la tension interfaciale pouvant dépendre du rapport de la surface de contact au volume des solutions aqueuses et huileuses. Nous avons adopté un diamètre de 5 cm., assez supérieur à celui de l'anneau, pour que les effets capillaires des bords du récipient sur la périphérie de celui-ci soient nuls.

D'après LECOMTE DU NOY les différences dans la hauteur du liquide augmentent ou diminuent le chemin que les molécules dissoutes ont à parcourir pour arriver à l'interface, et modifient par conséquent la vitesse de diffusion des molécules tensio-actives dans les phases huileuses superficielles.

Nous mettons toujours 20 cc. de la solution aqueuse. Par contre la quantité d'huile importe moins puisque, théoriquement, elle devrait être pure et jouer le rôle d'un solvant. Il faut seulement faire attention à ce que la hauteur en soit suffisante pour que l'anneau puisse se soulever jusqu'à son arrachement en conservant environ 1 cm. d'huile au-dessus de lui. L'anneau se soulevant de 0,5 cm., nous mettons une couche d'huile d'olive de 2 centimètres en l'introduisant au moyen d'une pipette et en la laissant glisser sur les parois du vase afin de provoquer le moins de perturbations possibles à la surface de la solution aqueuse.

2^o Solvants employés. — L'huile d'olive et l'eau bidistillée sont les mêmes que celles employées pour les mesures stalagmométriques. Comme la loi d'ANTONOW nous apprend que la tension interfaciale dépend des tensions superficielles des liquides en contact, nous donnons avant chaque série de mesures : les tensions superficielles de l'huile et de l'eau. De nombreuses déterminations il résulte que la tension superficielle de l'huile d'olive neutralisée a été trouvée égale à 34,9 dynes, valeur en accord avec les résultats classiques (33 dynes pour LECOMTE DU NOUY, 35 dynes pour CANALS et M. E. FLOUS).

3^o Tensions interfaciales ; eau-huile d'olive. — Nous avons déjà

vu la pureté et l'acidité des constituants intervenir dans l'établissement de la valeur de la tension interfaciale. Avec de l'eau bidistillée de P.-H. = 5',4 — 5,5 et de l'huile d'olive neutralisée de tension superficielle égale à 34,9 dynes, la tension interfaciale trouvée au tensiomètre, est de 19,8 dynes après une mesure effectuée aussi rapidement qu'il se peut.

Mais cette valeur se modifie fortement pendant la conservation. D'après J. SATTERLY et L.-H. COLLINGWOOD (161) cette baisse en fonction du temps serait due à l'augmentation parallèle des molécules orientées à l'interface. Elle ne peut devenir constante, que lorsque les liquides en contact se sont saturés mutuellement l'un par l'autre. De même la présence d'alcalis ou d'acides dans l'huile d'olive pourrait, d'après J.-R. POUND (102), rendre la tension interfaciale variable dans le temps, car il y a effet d'hydrolyse.

Pour nous la tension interfaciale n'est plus que de 17,8 dynes après 20 minutes de contact et de 16,6 dynes après 2 heures. L'importance de la baisse diminue après un certain temps de contact, comme nous pouvions nous y attendre, la saturation réciproque des deux liquides étant presque totale après un temps assez court. Ce sont à ces deux nouvelles valeurs de la tension interfaciale, que nous devons ramener nos résultats obtenus après 20 minutes ou 2 heures de contact, pour savoir quelle est la baisse de la tension interfaciale réellement due à la présence de nos sels de la base « Novocaïne ».

4^o Mesures. — Nous nous sommes efforcés de mettre un temps égal pour faire chacune de nos mesures, afin d'obtenir des résultats comparables. Mais il est beaucoup plus difficile de remplir cette condition que pour les mesures contre l'air, à cause de la lenteur de l'arrachement et des précautions à prendre pour le provoquer. En général nous mettons entre 20 et 30 secondes du début à la fin de nos mesures.

Dans quelques cas il est impossible d'effectuer des mesures de tension interfaciale, le tensiomètre manquant de sensibilité. C'est ce qui se produit quand la tension interfaciale doit être inférieure à 5 dynes. A la plus petite impulsion donnée au fil de torsion, l'anneau se détache de la surface de séparation eau-huile, sans provoquer le moindre soulèvement d'un film aqueux dans la couche huileuse. Entre 5 et 6 dynes de tension interfaciale il existe une zone d'incertitude dans laquelle nous n'avons pas toujours pu obtenir des résultats ; et, lorsqu'il est possible de faire des mesures, celles-ci ne sont pas d'une grande exactitude.

En conclusion le tensiomètre nous permet d'effectuer de nombreuses mesures dont quelques-unes prolongées dans le temps jusqu'à une limite de 2 heures, mais il ne donne des résultats, que pour des tensions interfaciales dépassant 5 dynes.

CHAPITRE II

Résultats obtenus dans la mesure des tensions superficielle contre l'air, des solutions des différents sels de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.

A. — Sels employés dans nos essais.

Toutes nos mesures de tensions superficielles ou interfaciales ont été faites avec des sels de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Rappelons sa formule : $\text{NH}^2\text{—C}^6\text{H}^5\text{—COO—CH}^2\text{—CH}^2\text{—N(C}^2\text{H}^5\text{)}_2$ et son poids moléculaire : 236. Nous avons utilisé des sels neutres, provenant de l'union d'une molécule d'acide à une molécule de base sauf dans le cas du citrate, qui est le sel bibasique conservant un radical COOH libre dans sa molécule.

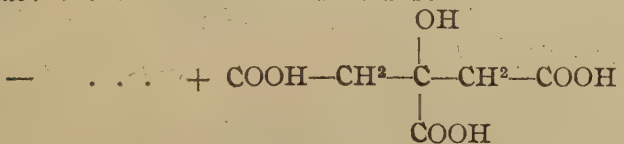
Pour la facilité de l'exposé nous désignons parfois le p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sous le nom de base « Novocaïne ».

Les sels correspondent aux formules suivantes :

Chlorhydrate . . . Base + ClH

— Poids moléculaire : 272,5

Citrate 2 molécules de base



— Poids moléculaire : 764

Isobutyrate . . . Base + $\text{CH}^2\text{—CH—COOH}$



— Poids moléculaire : 324

Gluconate Base + $\text{CH}^2\text{OH—(CHOH)}^4\text{—COOH}$

— Poids moléculaire : 386

Benzoate Base + $\text{C}^6\text{H}^5\text{—COOH}$

— Poids moléculaire : 358

Phénylacétate . . Base + $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}^2\text{—COOH}$

— Poids moléculaire : 372

Phénylpropionate Base + $\text{C}^6\text{H}^5\text{—(CH}^2\text{)}^2\text{—COOH}$

— Poids moléculaire : 386

Phénylbutyrate . Base + $\text{C}^6\text{H}^5\text{—(CH}^2\text{)}^3\text{—COOH}$

— Poids moléculaire : 400

Nous avons utilisé comme chlorhydrate la « Sclurocaïne » du commerce. La base « Novocaïne » et les autres sels ont été aimablement mis à notre disposition par M. DELANGE. Pour chaque échantillon la méthode volumétrique d'ABDILGAARD et SCHOU, nous a permis de doser la quantité de base « Novocaïne » existante, contrôlant ainsi la pureté des sels.

Le phénylbutyrate est le seul de ces sels qui se présente sous l'aspect d'un liquide faiblement jaunâtre de consistance sirupeuse. Sa conservation dans des flacons bouchés et mis à l'abri de la lumière est satisfaisante.

Le gluconate, très hygroscopique et de cristallisation malaisée, se conserve mal et doit être préparé extemporanément. Pour cela on verse directement dans l'eau destinée aux mesures les quantités voulues de base « Novocaïne » et d'acide gluconique, et on porte le mélange au bain-marie jusqu'à dissolution complète.

Pour tous les autres sels, nous avons effectué une recristallisation dans l'alcool absolu. L'évaporation du solvant est obtenue à l'étuve à 37° et terminée dans le vide. Cette cristallisation est facile sauf dans le cas de l'Isobutyrate pour qui un amorçage est nécessaire. Ces opérations sont faites dans des grandes boîtes de Pétri dans lesquelles nous obtenons des aiguilles formant marqueterie, d'une taille plus ou moins grande suivant les différents sels.

Les points de fusion de nos sels ont été vérifiés au moyen d'un bloc de Maquenne par la méthode dite des fusions instantanées. Il est difficile de déterminer avec exactitude le point de fusion du chlorhydrate qui subit une fusion pâteuse avec début de carbonisation vers 150°.

On obtient ainsi les résultats suivants :

<i>Chlorhydrate</i>	Point de fusion	148-154 degrés	
<i>Citrate</i>	—	—	113 —
<i>Isobutyrate</i>	—	—	41-42 —
<i>Benzoate</i>	—	—	63-64 —
<i>Phénylacétate</i>	—	—	56 —
<i>Phénylpropionate</i> . .	—	—	49 —

Les précautions de propreté, déjà décrites sont prises pour les récipients renfermant nos sels. Nous les conservons dans des récipients en verre à goulots étroits, et bouchant émeri, à l'exclusion des bouchons paraffinés. Les transvasements doivent être faits avec le maximum de précautions pour éviter les contaminations. Les manipulations seront aussi rares que possibles. Pratiquement les pesées sont faites à la balance de précision dans le vase même où nous ajouterons l'eau bidistillée.

Dosage de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. — Nous

avons utilisé pour ce dosage la méthode volumétrique mise au point par ABDILGAARD et S.-A. SCHOU (1).

La base « Novocaïne » est déplacée par du carbonate de sodium et extraite par épuisement avec un mélange de chloroforme et d'alcool isopropylique. On ajoute un excès d'acide titré à cet extractum, et on titre cet excès par une solution alcaline de titre connu.

Pratiquement on introduit une quantité de solution correspondant environ à 0,10 gr. de sel dans une ampoule à décantation de 80 cc. On verse alors 20 cc. d'un mélange d'une partie d'alcool isopropylique pour 3 parties de chloroforme, puis 10 cc. de solution décimale de carbonate de sodium cristallisé. On agite et on laisse décanter. Les deux couches se séparent bien et il suffit de soutirer la solution chloroformique plus lourde. Cette extraction est recommencée deux fois avec 20 cc. du mélange alcool isopropylique-chloroforme. Les solutions extractives sont réunies dans une ampoule à décantation dans laquelle on verse 10 cc. de ClH N/10 exactement titré. On agite quelques minutes, on laisse décanter et on soutire à nouveau la couche chloroformique. L'excès d'acide est titré par la soude N/10 en présence de quelques gouttes d'un mélange à 1 % de rouge méthyle et de bleu de méthylène en proportions telles que le mélange soit violet rouge. L'indicateur, violet en milieu acide vire (à la goutte) en vert en milieu alcalin, le virage est très facile à saisir.

Soit N le nombre de cc. de soude N/10 que nous avons employé pour saturer l'excès d'acide chlorhydrique ; la quantité de base contenue dans notre prise d'essai sera donnée par la formule : $(10 - N) \times 0,0236 \text{ Gr.}$

Ce dosage nous a donné d'excellents résultats. FOURAULT avait d'ailleurs montré que son erreur relative ne devrait guère excéder 1 %. Quoiqu'il en soit, nous pouvons remarquer que la sensibilité d'un tel dosage chimique est infiniment moins grande que celle donnée par les mesures physiques d'un appareil aussi précis que le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY. Des variations sensibles des valeurs de la tension superficielle seront observées dans les solutions de sels tensio-actifs, pour des concentrations si voisines, que leurs dosages chimiques donneraient des chiffres identiques aux limites normales d'erreur près.

Mesure des P. H. — Nous avons employé exclusivement la méthode de MICHAELIS qui utilise des colorants monochromes dont les intensités de teinte sont variables avec les P. H.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Nous préparons une solution mère correspondant à la plus forte

des concentrations, que nous désirons étudier, à partir de laquelle nous ferons le nombre de dilutions nécessitées par une série de mesures.

Le nombre des transvasements doit être aussi réduit que possible. Toutes les dilutions seront faites au moyen de pipettes dont les extrémités seront passées dans la flamme avant le premier usage. Sous aucun prétexte, il ne faut verser directement les solutions d'un récipient dans un autre, tous les bords des vases devant être considérés comme suspects d'être souillés. Quand nous avons besoin d'eau bidistillée, nous faisons un premier transvasement depuis le ballon réserve jusque dans un flacon pyrex bouchant émeri, où nous la préleverons à la pipette.

Il est préférable de se servir de la même pipette pour faire toute une série de dilutions. On effectue d'abord quelques aspirations du liquide primitif et on rejette les premiers centimètres cubes du la teneur en sels actifs à la surface pourrait être abaissée par l'adsorption sur les parois de la pipette. Pendant toutes les dilutions suivantes cette adsorption restera négligeable.

Tous les auteurs ont insisté sur la nécessité absolue de rétablir l'homogénéité de la solution mère avant d'en préparer une dilution. En effet les prélèvements à la pipette se font surtout dans la partie centrale de la masse du liquide, qui doit se trouver d'autant plus appauvrie en molécules tensio-actives que sa conservation sans agitation est plus prolongée. Cette diminution de la concentration viendrait, ainsi que nous l'avons vu, de l'accumulation des molécules en couches orientées vers les surfaces de séparation eau-air et eau-verre. Nous risquerions donc de préparer des dilutions dont les teneurs en « principes actifs » seraient inférieures à celles que nous aurions dû obtenir.

Pour éviter cette cause d'erreur nous suivons les conseils de LECOMTE DU NOUY et nous pratiquons une agitation prolongée, suivie d'aspirations et de refoulements à la pipette, afin de rétablir l'homogénéité primitive. Mais il n'est pas certain que cette agitation puisse remettre en solution toutes les molécules qui ont été adsorbées sur les parois de verres. Il est donc indispensable, avant de commencer une série de nos expériences proprement dites, de vérifier dans quelles conditions nous sommes autorisés à préparer des dilutions à partir de solutions mères pour que ces dilutions présentent des tensions superficielles identiques à celles de solutions extemporanées, préparées directement par dissolution du sel. Ces expériences seront faites une fois pour toutes, pour chacun de nos sels, rien ne prouvant à priori qu'ils se comportent tous de la même façon.

Nous avons donc préparé des solutions à 5% des différents sels. Après 20 minutes de repos nous les avons diluées pour avoir des solutions à 1% les unes après agitation de la solution mère, les autres sans agitation. Ces deux dilutions ont été comparées au

tensiomètre avec une solution à 1 % préparée directement par dissolution du sel.

Ces premières expériences s'étendent sur un intervalle de temps supérieur à celui que nécessite les préparations de toutes les dilutions destinées à une série de mesures. Nous avons pourtant complété ces expériences en les recommençant après 48 heures de repos, afin de mettre en évidence l'impossibilité éventuelle de conserver des solutions mères de nos sels les plus tensio-actifs. Nous avons aussi essayé de mettre en évidence, par le dosage chimique de la base « Novocaïne », la diminution de concentration qui devrait se produire dans la partie médiane de nos solutions.

Seule la solution à 5 % de chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol correspond réellement à une solution à 5 % en poids de sel dissout. Cette dernière renferme 4,33 Gr. de base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol ; et c'est cette quantité de base que nous retrouvons dans chacune des solutions dites à 5 % de tous nos autres sels de la base « Novocaïne ». Cette équivalence en base existe à toutes les concentrations que nous étudions, alors que les poids de sels dissous sont essentiellement différents. Nous désignons les titres de ces solutions par les signes arbitraires : 5 %, 2 %, 1 %, etc...

TABLEAU N° 2

Tensions Superficielles des solutions de différents sels de Para aminobenzoyl diéthylaminoéthanol préparées extemporanément ou par dilutions de solutions concentrées, conservées pendant un temps plus ou moins long.

Chlorhydrate.

Tension superficielle des solutions extemporanées.	{	5 ‰ : 72.9 dynes.
	{	1 ‰ : 73.8 »

Tension superficielle des solutions à 1% préparées par dilution de la solution mère.	{	après 0 Mn.	: 73.8 dynes
		» 20 Mn et agitation	: 73.8 »
		» 20 Mn sans agitation	: 73.8 »
		» 48 H. et	: 73.9 »
		» 48 H. sans	: 73.9 »

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.

après 0 Mn. 0,0873 Gr.

» 48 H. 0,0871 Gr.

Citrate.

Tension superficielle des solutions extemporanées. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 69.2 \text{ dynes.} \\ 1 \% : 72.9 \text{ } \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % préparées par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 72.9 \text{ dynes} \\ \text{» 20 Mn. et agitation} & : 72.9 \text{ } \text{»} \\ \text{» 20 Mn. sans } \text{»} & : 72.9 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. et } \text{»} & : 73.2 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. sans } \text{»} & : 73.6 \text{ } \text{»} \end{array} \right.$

Dosage de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.
après 0 Mn. 0,0849 Gr.
» 48 H. 0,0849 Gr.

Gluconate.

Tension superficielle des solutions extemporanées. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 61.2 \text{ dynes.} \\ 1 \% : 72.6 \text{ } \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % préparées par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 72.6 \text{ dynes} \\ \text{» 20 Mn et agitation} & : 72.6 \text{ } \text{»} \\ \text{» 20 Mn. sans } \text{»} & : 72.7 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. et } \text{»} & : 72.7 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. sans } \text{»} & : 72.9 \text{ } \text{»} \end{array} \right.$

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.
après 0 Mn. 0,0838 Gr.
» 48 H. 0,0838 Gr.

Isobutyrate.

Tension superficielle des solutions extemporanées. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 66 \text{ dynes} \\ 1 \% : 71.4 \text{ } \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % préparées par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 71.4 \text{ dynes} \\ \text{» 20 Mn. et agitation} & : 71.4 \text{ } \text{»} \\ \text{» 20 Mn. sans } \text{»} & : 71.5 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. et } \text{»} & : 71.6 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. sans } \text{»} & : 71.9 \text{ } \text{»} \end{array} \right.$

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.
après 0 Mn. 0,0861 Gr.
» 48 H. 0,0849 Gr.

Benzoate.

Tension superficielle des solutions extemporanées. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 61.3 \text{ dynes.} \\ 1 \% : 71.3 \text{ »} \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % préparées par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 71.3 \text{ »} \\ \text{» 20 Mn. et agitation} & : 71.3 \text{ »} \\ \text{» 20 Mn. sans »} & : 71.3 \text{ »} \\ \text{» 48 H. et »} & : 71.8 \text{ »} \\ \text{» 48 H. sans »} & : 72.3 \text{ »} \end{array} \right.$

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.
après 0 Mn. 0.0873 Gr.
» 48 H. 0.0861 Gr.

Phenylacétate.

Tension superficielle des solutions extemporanées. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 60.9 \text{ dynes} \\ 1 \% : 70.9 \text{ »} \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % à préparer par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 70.9 \text{ »} \\ \text{» 20 Mn. et agitation} & : 70.9 \text{ »} \\ \text{» 20 Mn. sans »} & : 71.2 \text{ »} \\ \text{» 48 H. et »} & : 71.5 \text{ »} \\ \text{» 48 H. sans »} & : 72.1 \text{ »} \end{array} \right.$

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.
après 0 Mn. 0.0873 Gr.
» 20 Mn. 0.0873 Gr.

Phenylpropionate.

Tension superficielle des solutions extemporanées. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 59.7 \text{ dynes} \\ 1 \% : 68.3 \text{ »} \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % préparées par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 68.3 \text{ dynes} \\ \text{» 20 Mn. et agitation} & : 68.4 \text{ »} \\ \text{» 20 Mn. sans »} & : 68.3 \text{ »} \\ \text{» 48 H. et »} & : 70 \text{ »} \\ \text{» 48 H. sans »} & : 70.7 \text{ »} \end{array} \right.$

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.
après 0 Mn. 0.0873 Gr.
» 48 H. 0.0873 Gr.

Phenylbutyrate.

Tension superficielle des solutions extemporanées $\left\{ \begin{array}{l} 5 \% : 50.4 \text{ dynes} \\ 1 \% : 61.6 \text{ } \end{array} \right.$

Tension superficielle des solutions à 1 % préparées par dilution de la solution mère. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{après 0 Mn.} & : 61.6 \text{ dynes} \\ \text{» 20 Mn. et agitation} & : 61.2 \text{ } \text{»} \\ \text{» 20 Mn. sans } & : 61.6 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. et } & : 60 \text{ } \text{»} \\ \text{» 48 H. sans } & : 62.1 \text{ } \text{»} \end{array} \right.$

Dosages de la base : sur 2 cc. de solution à 5 %.

après 0 Mn. 0,0873 Gr.

» 48 H. 0,0873 Gr.

Les solutions mères, agitées après un repos de 20 minutes, donnent des dilutions dont les tensions superficielles sont identiques à celles des solutions préparées extemporanément. C'est un résultat extrêmement important, car il nous autorise à préparer de telles dilutions.

D'autre part les tensions superficielles des solutions diluées, obtenues sans agitation préalable de la solution concentrée, sont presque semblables à celles des solutions extemporanées, ce qui nous prouve que l'homogénéité initiale subsiste en grande partie après 20 minutes. Bien au contraire, il est impossible d'obtenir des dilutions de tensions superficielles identiques à celles des solutions témoins lorsque la conservation de la solution concentrée est prolongée pendant 48 heures. Nous pouvons en déduire, que le nombre des molécules susceptibles de provoquer la baisse de la tension superficielle est alors diminuée, dans la partie centrale de nos solutions.

Que vont nous apprendre les dosages de la base p. aminobenzoyl-diéthylaminocétanol sur 2 cc. de la solution soigneusement prélevés au centre du liquide et correspondant pour tous nos sels à 0,10 Gr. de chlorhydrate de la base « Novocaïne » ou à 0,0866 Gr. de cette base ?

Ces dosages ne font ressortir qu'une baisse extrêmement faible de la concentration, qui n'existe même pas pour les gluconate, citrate, phénylpropionate et phénylbutyrate. Elle n'atteint, pour les quatre autres sels, que 0,0012 Gr. pour la prise d'essai de 2 cc.

La solution extemporanée de Benzoate à 5% donne par dilution une solution de 1% de tension superficielle : 71,3 dynes. La solution à 5% vieille de 48 heures, correspondant d'après le dosage chimique à une solution à 4,94 %, devait donner une dilution de titre :

0,988 %, qui, d'après la courbe que nous tracerons des tensions superficielles en fonction des concentrations, devrait avoir une tension superficielle de 71,3 dynes. Mais ce n'est pas cette valeur que nous trouvons après mesure au tensiomètre, mais 72,3 dynes, ce qui ne correspond qu'à une solution extemporanée de benzoate à 0,45 % environ. D'où discordance absolue entre les chiffres fournis par le dosage chimique et les mesures physiques.

Les phénomènes d'adsorption ne semblent pas produire une chute importante de la concentration dans la masse de nos solutions. Il nous faut chercher ailleurs les causes de l'augmentation des tensions superficielles, qui, ainsi que l'indique LECOMTE DU NOUY, doit résulter de modifications de l'état physique des molécules en solution.

Au début les molécules sont indépendantes et s'assemblent à la surface libre de la solution pour diminuer la tension superficielle. Une agitation ramène alors l'homogénéité et la tension superficielle remonte à sa valeur initiale. Peu à peu les molécules vont s'assembler en micelles dont la tensio-activité est différente de celle des molécules. Plus le nombre de ces micelles est grand, moins il y aura de molécules tensio-actives dans notre solution. Celle-ci, qui pouvait être assimilée d'abord à une solution véritable, tend de plus en plus à devenir une solution colloïdale. Le phénomène pourrait d'ailleurs se poursuivre et les micelles « s'engraisser » jusqu'à un point tel que la pesanteur les fasse se précipiter. Nous n'atteignons jamais ce dernier stade avec les sels de la base « Novocaïne ». Il est possible que nos sels, par leur nature soient même incapables d'atteindre à un tel état.

Suivant cette théorie nous aurions, après 48 heures, une solution dont la couche superficielle renfermerait la grande majorité des molécules libres, et dont la partie centrale contiendrait des micelles dans une proportion variable avec chacun des sels considérés. Un prélèvement dans cette partie centrale montrera une teneur en sels dissous peu modifiée, mais donnera des dilutions à tensions superficielles d'autant plus élevées que le nombre de micelles inactives y sera plus grand.

Si nous agitions une solution pareillement transformée, nous allons provoquer dans sa masse une répartition homogène de molécules libres tensio-actives et de micelles. Puisque nous enlevons à la pipette un plus grand nombre de molécules libres que dans le cas précédent, une dilution de ce mélange nous donnera une solution dont la tension superficielle sera un peu plus basse que celle observée précédemment, mais plus élevée que celle obtenue avec une solution extemporanée. Ces vues théoriques de LECOMTE DU NOUY semblent bien être confirmées par nos expériences.

Mesures des Tensions superficielles, de solutions aqueuses de certains sels de P. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

Nos expériences peuvent se subdiviser en trois parties. Dans une première partie nous étudions l'influence de l'acide salifiant la base « Novocaïne » en mesurant les tensions superficielles de solutions de nos divers sels ayant une concentration équivalente en base : soit 0,866 Gr. pour 100 cc.

La deuxième partie envisage l'étude des variations de la tension superficielle en fonction des concentrations.

Ce sont les modifications apportées par le temps de conservation que nous étudions dans la dernière partie.

INFLUENCE DE L'ACIDE SALIFIANT LA BASE P. AMINO BENZOYL- DIÉTHYLAMINOÉTHANOL SUR LES TENSIONS SUPERFICIELLES DES SOLUTIONS.

Les sels utilisés pour nos essais sont : les Chlorhydrate, Citrate, Gluconate, Isobutyrate, Benzoate, Phénylacétate, Phénylpropionate et Phénylbutyrate.

Les mesures sont faites à des concentrations telles que la teneur en base « Novocaïne » soit toujours égale à 0,866 Gr. pour 100 cc. de solution, ce qui correspond à une solution à 1 % de Novocaïne officinale.

Dans ces conditions 1 gramme de Chlorhydrate de la base « Novocaïne » correspond à :

- 1.2183 Gr. de citrate bibasique.
- 1.5852 Gr. de gluconate, soit à 0.866 de base et à 0.7192 Gr. d'acide gluconique.
- 1.1890 Gr. d'isobutyrate.
- 1.3137 Gr. de benzoate.
- 1.3634 Gr. de phénylacétate.
- 1.4165 Gr. de phénylpropionate.
- 1.4618 Gr. de phénylbutyrate.

Concurremment, nous effectuons les mesures de densité par la méthode pycnométrique, et celle de p H. à l'aide des indicateurs de MICHAËLIS.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant dans lequel nous indiquons également les chiffres donnés par J. RÉGNIER et R. DAVID en utilisant la pipette de DUCLAUX et en prenant 73 dynes centimètre comme valeur de la tension superficielle de l'eau bidistillée. Nos chiffres ont été calculés d'après une tension de 74 dynes.

TABLEAU n° 3

*Tensions superficielles de solutions à « 1 % » de différents sels
de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Solutions à 0,0866 0/0 de base « Novocaïne »	Densité	p H.	Tensions superficielles en dynes		
			Chiffres de J. Régnier et R. David	Chiffres obtenus dans nos essais	
				Pipette Duclaux	Tensio- mètre
Chlorhydrate	1.002	5.3	73	73.4	73.8
Citrate	1.0024	5.9	72.3	73.4	73
Gluconate	1.0021	5.4		72.3	72.4
Isobutyrate.	1.0017	6	70.6	71.2	71.5
Benzoate	1.002	5.5	70.3	71.3	71.1
Phénylacétate	1.002	5.7	68.3	70.3	70.9
Phénylpropionate.	1.0019	5.6	66.8	68.6	68.3
Phénylbutyrate	1.002	5.7	63.8	61.9	61.8

Nos chiffres confirment donc les résultats de J. RÉGNIER et R. DAVID, compte tenu de la différence de 1 dyne comme valeur de la tension superficielle de l'eau bidistillée, de la purification plus poussée des sels, et des légères modifications dans la technique opératoire. Nous apercevons aussi la similitude des chiffres obtenus par les méthodes d'arrachement d'un anneau et stalagmométrique, fait qui sera confirmé par nos mesures ultérieures. Il est du reste normal que le tensiomètre donne pour des mesures instantanées, des résultats très voisins de ceux de la pipette de DUCLAUX, les deux méthodes (suivant LECOMTE DU NOUY) mesurant la tension dynamique.

De ces premiers résultats, J. RÉGNIER et R. DAVID ont conclu à l'existence d'une liaison entre l'augmentation du pouvoir anesthésique et la diminution de la tension superficielle, sans attribuer à ce dernier facteur un rôle primordial dans le mécanisme anesthésique lui-même. En effet, il n'y a pas de rapport constant entre le pouvoir anesthésique et la tension superficielle des solutions des sels de la base « Novocaïne ». Un certain parallélisme existe bien entre les corps homologues, mais il disparaît complètement lorsque les formules deviennent différentes. Notons, enfin, que la Novocaïne (Chlorhydrate de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol), tensio-inactive, conserve un certain pouvoir anesthésique sur la cornée du lapin.

Quelque soient les rapports existant entre la tension superficielle et l'activité anesthésique, il est certain que la nature de l'acide

salifiant la base p. aminobenzoyldiéthylaminocéthanol joue un rôle de premier plan pour produire la tensio-activité de ses sels. Il nous semble particulièrement intéressant de déterminer l'importance de ce rôle.

CONSIDÉRATIONS SUR L'ORIGINE DE LA TENSIO-ACTIVITÉ
DE QUELQUES SELS DE P. AMINO BENZOYLDIÉTHYLAMINOÉTHANOL

L'examen rapide de nos résultats semblerait rapporter à l'acide seul le pouvoir de produire la tensio-activité des sels de la base « Novocaïne ». En effet, cette base unie à l'acide chlorhydrique et à l'acide phénylpropionique donne naissance : d'un côté à un chlorhydrate inactif, de l'autre à un phénylpropionate fortement tensio-actif.

Mais si la nature de l'acide était seule en cause, nous devrions avoir un sel fortement tensio-actif avec une base quelconque. Or, l'expérience tentée avec de la soude est négative, et on peut s'assurer dans ce cas, que la très forte tensio-activité de la solution aqueuse saturée d'acide phénylpropionique va en diminuant jusqu'à s'annuler à saturation.

C'est donc que la tensio-activité des sels dépend, dans une certaine mesure, de la nature de la base et de l'acide qui les constituent. Tout se passant comme s'il était nécessaire que ces deux constituants soient, eux-mêmes, tensio-actifs. Ces faits avaient été constatés par A.-B. TAUBMAN (134).

Pour réaliser ces expériences, nous avons mis en contact avec de l'eau bidistillée de très grands excès, d'une part de la base « Novocaïne », d'autre part d'acide phénylpropionique. Nous avons laissé à la température du laboratoire (+ 19° centigrade) pendant 48 heures en agitant fréquemment. Des quantités déterminées de ces deux solutions ont alors été placées dans des capsules préalablement tarées, et mises à évaporer jusqu'à siccité dans une étuve à + 37°. L'évaporation a été terminée sous la cloche à vide jusqu'à obtenir deux pesées successives égales. Des poids de nos résidus nous avons déduit facilement les concentrations de nos solutions saturées :

Pour la base « Novocaïne » à + 19° : 0,268 Gr%.

Pour l'acide phénylpropionique à + 19° : 0,319 Gr. %.

En même temps nous avons effectué des mesures de tensions superficielles au tensiomètre de LECOMTE DU NOUY en les poursuivant dans le temps pour obtenir l'équilibre tensio-actif de ces solutions. Bien entendu les solutions mères sont décantées à la pipette, transvasées pour agitation, donc homogénéisation aussi parfaite que possible, avant d'être versées dans les verres de montre. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Acide phénylpropionique à 0,319% (P. H. après 0 Mn. : 3,1).
(P. H. après 48 H. : 3,1).

Temps O M. 20 M. 2 H. 24 H. 48 H. 72 H. 96 H.

Tension superficielle 50.6 50.4 50.1 48.5 48 48.2 48.

L'équilibre tensio-actif semble donc être obtenu à 48 dynes après 48 heures, les solutions demeurant stables après cette limite.

P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à 0,268%

(P. H. après 0 Mn : 8,4).

(P. H. après 96 H : 7,8).

Temps O M. 20 M. 2 H. 24 H. 48 H. 72 H. 96 H.

Tension superficielle 60.9 60.9 61.4 63 64.9 66.6 68.

Ici il nous est impossible d'obtenir une tension superficielle stable car nous sommes en présence d'une décomposition chimique importante de la molécule p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. ABDILGAARD et SCHOU ont montré que cette base subit une saponification partielle avec mise en liberté d'acide p. aminobenzoïque. L. FOURAULT a observé que cette saponification augmente rapidement avec le temps de conservation. Après 72 heures le pouvoir anesthésique sur la cornée du lapin est devenu presque nul, alors que la solution saturée de base « Novocaïne » équivalait au moment de sa préparation à une solution à 4% de Scurocaïne.

Au moment où nous commençons nos mesures sur les solutions de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, nous sommes en présence d'un mélange de la base intacte et de ses produits de saponification. Ce sont les P.H. et les tensions superficielles de ce mélange que nous mesurons. Il conviendra donc de se placer dans des conditions toujours identiques de vieillissement pour commencer nos expériences à 0 minute. Il est d'ailleurs probable que le grand excès de base, employée pour la préparation de nos solutions saturées, doit contribuer à diminuer l'importance de ce phénomène de décomposition.

A. — Neutralisation de l'acide phénylpropionique par la soude.

Nous avons pris 5 cc. de la solution saturée à 0,319% ce qui correspond à 0,01595 Gr. d'acide dissous. Pour les neutraliser il faut exactement 0,00425 de NaOH soit 1,08 cc. de soude N/10. Les affusions de base sont faites progressivement, et après chacune nous mesurons la tension superficielle et le nouveau p H. L'eau bidistillée avait une tension superficielle de 73,9 dynes et un p H. de 5,4.

Quantité de soude ajoutée : 0.cc, 0.25 cc., 0.50 cc., 0.75 cc., 1cc. 1.08c

Tension superficielle : 50.5, 50.6, 51.2, 54.5, 58.1, 73.2

p H. : 3.1, 4.5, 5.7, 6.3, 7.8, 8.4

B. — *Neutralisation de la base P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol par l'acide chlorhydrique.*

Les 5 cc. de solution saturée à 0,268 % contiennent 0,134 Gr. de base « Novocaïne » exigeant pour la neutraliser 0,00206 d'acide chlorhydrique, soit 0,56 cc. de ClH N/10. Le mode opératoire est identique au précédent. L'eau bidistillée avait une tension superficielle de 73,9 dynes et un p H. de 5,4.

Quantité de ClH ajoutée :	0 cc.	0,1 cc.	0,2 cc.	0,3 cc.	0,4 cc.	0,5 cc.	0,56
Tension superficielle	: 60,9	61,1	61,9	64	65,3	68,1	73,3
P. H.	: 8,4		6,8		6		3,3

C. — *Saturation de la base « Novocaïne » par l'acide phénylpropionique*

Nous prenons 5 cc. de solution saturée de la base à 0,268 Gr. % Pour avoir une quantité équimoléculaire d'acide phénylpropionique il nous faut 2,73 cc. de solution saturée à 0,319 %. La tension superficielle de la solution de « Novocaïne » base est de 60,9 dynes et celle de la solution d'acide phénylpropionique est de 50,5 dynes.

Quantité de $C^6H^5-(CH_2)^2-COOH$:	0 cc.	0,5 cc.	1 cc.	1,5 cc.	2 cc.	2,5 cc.	2,73
Tensions superficielles	: 60,9	69,8	70,4	70,4	69,9	69,4	68,9
P. H.	: 8,4	7,8	7	6,4	6	5,4	5,1

Pour faciliter la comparaison des résultats de ces trois séries d'expériences, nous avons tracé les courbes des tensions superficielles en fonction des quantités d'acide ou de soude ajoutées.

TENSIONS SUPERFICIELLES DES SOLUTIONS DE

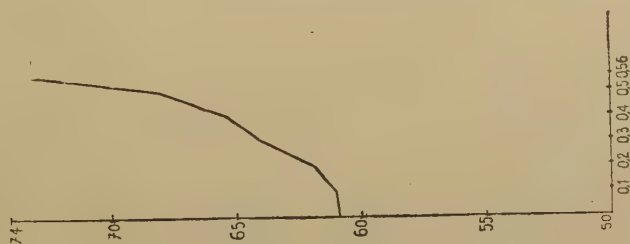
1 % acide phénylpropionique saturée à 0,319 %.

Neutralisation par de la soude.



2 % P. Aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol saturée à 0,268 %.

Neutralisation par de l'acide chlorhydrique.



3 % P. Aminobenzoyl-dichéthylaminoéthanol saturée à 0,268 %.

Neutralisation par de l'acide phénylpropionique.



En abscisses : Nombre de cc. de solution neutralisante.
En ordonnées : Tensions superficielles en dynes/cm.

D. — *Conclusions.*

Les résultats de nos expériences confirment les considérations théoriques que nous avons exposées préalablement. Dans le cas d'un acide ou d'une base minérale inactive neutralisant un autre corps tensio-actif, la tensio-activité baisse faiblement jusqu'à un point voisin de la neutralité au-delà duquel la tension superficielle devient brusquement voisine de la tension de l'eau bidistillée. Une chute brutale se produit donc à la dernière addition d'acide ou de base. Le mécanisme est différent pour la neutralisation de la base « Novocaïne » par l'acide phénylpropionique. Nous constatons, cette fois, une augmentation rapide de la tension superficielle jusqu'à une valeur qu'elle conservera pour presque toute la durée de la saturation. Nous voyons se produire une légère diminution de la tension superficielle après les dernières affusions d'acide phénylpropionique, ce qui peut être le résultat des altérations subies par la base « Novocaïne » qui auraient modifié le titre de la solution.

**Mesures des Tensions superficielles
des solutions aqueuses de certains sels de P. Amino-
benzoyl-Diéthylaminoéthanol.
Influences des concentrations.**

La quantité de sel dissous influe considérablement sur l'intensité de la tensio-activité. En effet, si la couche superficielle monomoléculaire peut se former à la surface du liquide jusqu'à des concentrations très faibles, le nombre des couches orientées, qui viennent successivement s'y accoler, croît parallèlement au nombre des molécules dissoutes.

LECOMTE DU NOUY a montré qu'aux très faibles concentrations des solutions d'oléate de sodium, il est possible de noter la formation de brusques minima des tensions superficielles pour des concentrations différentes les unes des autres. Ces minima correspondraient à la formation des couches monomoléculaires à la surface de la solution, ce qui se produit lorsque le nombre de ces molécules est suffisant pour leur permettre de couvrir toute cette surface en s'orientant suivant l'une de leurs faces. Aux concentrations intermédiaires les molécules s'orientent différemment afin de couvrir toute la surface de la solution. Cette couche monomoléculaire n'est donc plus orientée, et la cohésion entre ses molécules est plus faible, que si elles étaient toutes tournées vers la surface suivant une même face ; en conséquence la tension superficielle est plus élevée. Au-dessus d'une certaine concentration limite, le nombre des molécules est toujours suffisant pour permettre la formation d'une ou plusieurs couches monomoléculaires orientées suivant leur plus petite face.

De la connaissance de ces minima LECOMTE DU NOUY a pu déduire la grandeur des faces de la molécule de l'oléate de sodium et calculer avec précision la valeur du nombre « N » d'AVOGADRO. Mais ces expériences sont très délicates, et J.-M. GOHLEN (52) en les recommençant, n'a pas trouvé ces minima pour les concentrations indiquées par LECOMTE DU NOUY. De même R. BUCKLEY et F.-G. BITNER (17), opérant en atmosphère privée de CO_2 , n'ont aperçu aucun minimum brusque dans les valeurs des tensions superficielles des solutions très diluées de savon, mesurées au tensiomètre en fonction des concentrations.

Pour les concentrations un peu supérieures, mais encore faibles il semble, d'après LECOMTE DU NOUY et Y.-L. SHEKHTMAN (163), que les variations de la tension superficielle puissent s'exprimer par une fonction linéaire des logarithmes des concentrations pour les solutions diluées, mais que les résultats s'écartent de plus en plus de cette droite lorsque les concentrations augmentent. Il semble qu'il soit impossible de trouver un rapport quelconque entre la

concentration et la tension superficielle pour les concentrations très faibles ou très fortes.

Il existe, d'après LECOMTE DU NOUY, une concentration limite à partir de laquelle les augmentations des concentrations seraient sans influence sur les valeurs des tensions superficielles, car le nombre des molécules orientées serait si grand, que l'énergie totale du système deviendrait aussitôt la plus basse possible. Ce point se situerait très tôt pour les solutions d'oléate de sodium, à 0,002 M ; mais J.M. GOHLEN trouve des variations de la tension superficielle jusqu'à la concentration de 0,164 M. avec la méthode de la pression minima pour former une bulle d'air. Nous avons approché de cette concentration avec nos sels de la base « Novocaïne », sans observer l'arrêt des variations des tensions superficielles. Pour nos solutions les plus concentrées il semble pourtant que la baisse de la tension superficielle soit moins accentuée ; sans doute cette concentration critique existe-t-elle dans une zone de concentrations plus élevées que celles étudiées par nous.

Nous avons personnellement choisi pour nos mesures des concentrations de nos divers sels correspondant à des teneurs en base égales à celles rencontrées dans les solutions de novocaïne officinale à 5 %, 2 %, 1 %, 1/2 %, 1/4 %, 1/8 % et ainsi de suite jusqu'à 1/128 %. Nous avons insisté particulièrement sur les concentrations usuelles de nos sels : 2 %, 1 %, 0,50 % et 0,25 %. Des différences importantes entre deux valeurs voisines, nous ont conduit à compléter nos expériences au mieux, en utilisant des concentrations intermédiaires telles 4 %, 3 %, 1,5 % — 0,75 % — 0,375 %, etc...

La concentration de 5 % n'a pas été dépassée afin d'éviter l'insolubilité de certains sels à des concentrations supérieures. Au contraire nos essais ont été poussés jusqu'à des limites assez basses vers les concentrations décroissantes. Nous espérons saisir ainsi au tensiomètre l'existence des couches monomoléculaires, dont parle LECOMTE DU NOUY à propos de ses mesures sur l'oléate de sodium. Nous verrons que nos résultats ont été négatifs, et que la limite de 1/128 % apparaît comme très largement choisie.

Les résultats de nos mesures sont résumés dans les deux tableaux 3 et 4. Les déterminations faites avec la pipette de DUCLAUX sont accompagnées des résultats des mesures de densité et du nombre des gouttes donné par 5 cc. de solution. Les valeurs des p. H. sont jointes aux tensions superficielles obtenues avec le tensiomètre.

Tensions superficielles des solutions de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

Résultats obtenus avec la Pipette de Duclaux

Eau distillée : Nombre de gouttes pour 5 cc. : 100 gouttes. Tension superficielle : 74 dynes

CONCENTRATIONS	1/128	1/64	1/32	1/16	1/8	1/4	0.375	0.50	0.75	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5
<i>Chlorhydrate</i>																	
Densité	101	101	101	101	101	101		101		1.002	1.0023	1.0035				1.0087	
Gouttes	73.3	73.3	73.3	73.3	73.3	73.3		73.3		101	73.3	102.5				104	
Tens. sup.								73.3		73.3	73.3	73				73	
<i>Citrate</i>										1.0024	1.004		1.006	1.0078	1.012	1.015	
Densité				100	100	100.5		100.5	101	101	102		103.5	104	105.5	107	
Gouttes				74	74	73.7		73.7	73.3	73.3	72.5		71.9	71.6	70.9	70.2	
Tens. sup.																	
<i>Glucosate</i>										1.0021	1.0032	1.0044		1.0012		1.0098	1.015
Densité			100	100	101	102		102.5		102.5	103	105		107.5		110	116
Gouttes			74	74	73.3	72.5		72		72	71.8	70.8		69.3		67.9	64.6
Tens. sup.																	
<i>Isobutyrate</i>										1.0017	1.0023	1.0032			1.0058	1.0081	
Densité			100	100	100.5	101.5		101.5	103	104	105.5	107			110.5	112.5	
Gouttes			74	74	73.7	72.9		72.9	71.8	71.2	70.3	69.3			67.3	66.3	
Tens. sup.																	
<i>Benzotate</i>										1.0022	1.0028	1.0043		1.0064		1.015	1.017
Densité			100	100	101	101.5		101.5	102	104	106	109		111		115	117.5
Gouttes			74	74	73.3	73.3		72.5	72.5	71.3	69.9	68.1		67		65	64
Tens. sup.																	
<i>Phenylacétate</i>										1.002		1.0042				1.014	1.014
Densité	100	100.5	101	101.5	101.5	102		103		105.5		110.5				120	120
Gouttes	74	73.7	73.3	72.9	72.9	72.5		71.8		70.3		67.2				62.5	62.5
Tens. sup.																	
<i>Phenylpropionate</i>										4.0019	1.0032	1.0042			1.0086	1.014	1.014
Densité			100	101	101.5	102.5		103.5	106	108.5	111.5	115			121	125	125
Gouttes			74	73.3	72.9	72		71.5	69.7	68.6	66.5	64.7			61.8	60	60
Tens. sup.																	
<i>Phenylbutyrate</i>										1.002	1.0032	1.0045		1.0053		1.0094	1.015
Densité	100	101	101.5	102	104	107		109	115	119.5	126	129.5		135		140.5	142
Gouttes	74	73.3	72.9	72.5	72.5	69.1		67.9	64	61.9	58.9	57.4		55.2		53.1	52.6
Tens. sup.																	

TABLEAU N° 4

Tensions superficielles des solutions de P. Aminobenzoyl-Diethylaminoethanol
Résultats obtenus avec le Tensionmètre

Eau distillée : p H : 5,4. Tension superficielle : 74 dynes

CONCENTRATIONS	1/128	1/64	1/32	1/16	1/8	1/4	0.375	0.50	0.75	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5
	0/9	0 0	0/0	0/0	0/0	0/0	9/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0,0	0/0	0/0
<i>Chlorhydrate</i> p H. Tens. sup.	73.9	73.8	73.8	5.3 73.5	5.3 73.6	5.3 73.6	5.5 73.8	5.5 73.8	5.5 73.8	5.5 73.8	5.6 73.6	5.6 72.8					5.6 72.8
<i>Citrate</i> p H. Tens. sup.	74	74	74	5.4 74	5.4 74	5.5 73.6	5.6 73.4	5.6 73.4	5.7 73.1	5.9 73	5.9 72.4	6 71.8	6 71.5		6 69.5		6 69.4
<i>Glucosate</i> p H. Tens. sup.	74	74	73.9	5.3 73.8	5.3 73.6	5.3 73	5.3 72.8	5.3 72.8	5.4 72.4	5.4 72.2	5.4 72.2	5.5 70.6		5.5 68		5.6 66.2	5.6 61.2
<i>Isobutyrate</i> p H. Tens. sup.	74	5.4 74	5.4 74	5.5 74	5.6 73.8	5.7 73.4	5.8 72.5	5.9 72	6 72.2	6 71.5	6.1 70.2	6.1 69.4		6.1 67		5.6 62.7	6.2 66
<i>Benzolate</i> p H. Tens. sup.	74	74	74	5.4 74	5.4 73.8	5.4 73.4	5.5 72.5	5.5 72	5.5 71.3	5.5 71.1	5.5 66.9	5.5 66.2		5.6 63.8		5.6 61.3	5.6 61.3
<i>Phényl-acétate</i> p H. Tens. sup.	74	74	5.4 74	5.4 73.8	5.5 73.8	5.5 73.6	5.6 72.2	5.6 72.2		5.7 70.9		5.8 66.8				5.8 60.9	5.8 60.9
<i>Phényl-propionate</i> p H. Tens. sup.	73.3	73	5.4 72.5	5.4 72.8	5.4 72.5	5.5 72.2	5.5 71.4	5.5 70.1	5.5 69.4	5.6 68.3	5.7 66.2	5.7 64.8		5.8 61.8		5.9 59.7	5.9 59.7
<i>Phényl-butyrate</i> p H. Tens. sup.	73.4	5.4 73.3	5.4 73.1	5.5 73	5.5 71.9	5.6 69.3	5.6 67.8	5.6 65.6	5.7 63.8	5.7 61.8	5.8 59	5.8 57.2	5.8 55	5.9 53.6		5.9 51.3	6 50.4

L'ensemble de ces résultats nous permet de construire des courbes représentant les variations de la tension superficielle en fonction des logarithmes des concentrations. En abscisse nous portons les logarithmes des concentrations et en ordonnées les valeurs des tensions superficielles.

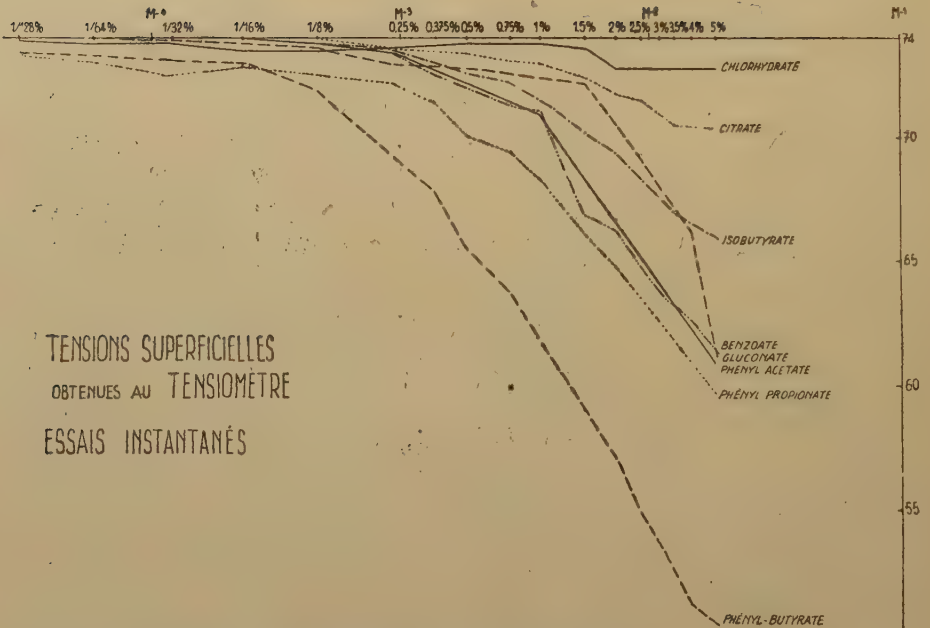
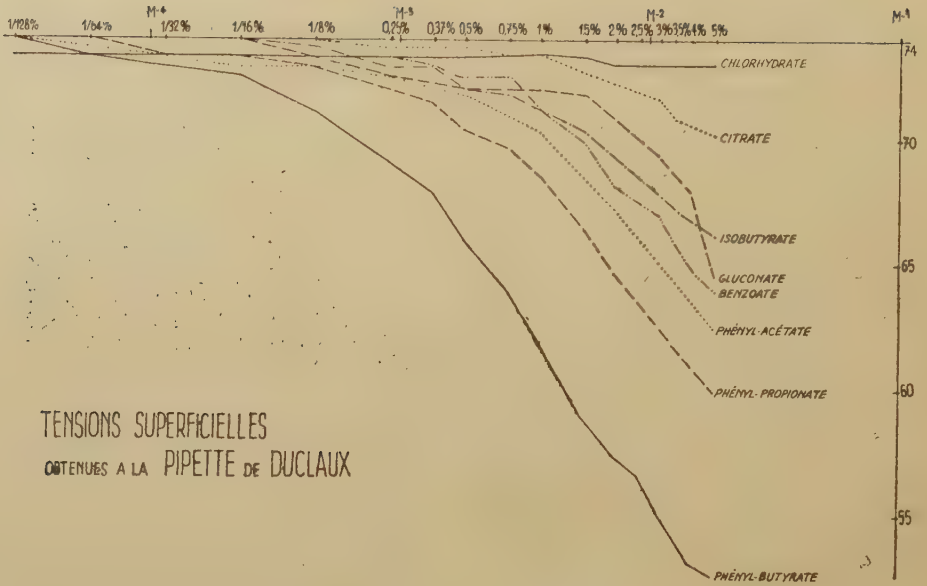
L'origine des abscisses correspond à la concentration : $M \times 10^{-5}$ et celle des ordonnées à la tension superficielle de l'eau bidistillée, soit 74 dynes.

Remarquons que les solutions de tous nos sels sont préparées de façon à posséder les mêmes teneurs en base « Novocaïne » pour des concentrations semblables. La solution de 1% de chlorhydrate renferme 0,866 gr. de base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, et correspond à une solution $M/272,5$.

De la connaissance de la valeur $M/272,5$ pour la solution à 1%, on déduit aisément les correspondances en molécules de toutes nos autres concentrations, qui s'étendent entre $M/54,5$ jusqu'à $M/34880$, pour les concentrations limites 5% et 1/128%.

Pour faciliter le calcul des logarithmes de ces valeurs, nous avons ramené ces rapports à la même unité : M^{-5} . Dans ces conditions la plus faible concentration correspond à une solution à $2,9 M^{-5}$ et la solution la plus concentrée à $1834,8 M^{-5}$. Le logarithme de 2,9 étant 54258, celui de $2,9 M^{-5}$ est $-4,54258$; de même celui de 1834,8 étant 73640, le logarithme de $1834,8 M^{-5}$ sera $-1,73640$. Nous donnons ci-dessous le tableau détaillé des correspondances.

5%	correspond à :	$M/54,5$	ou à :	$1834,8 M^{-5}$	Log. :	$-1,73640$
4%	—	$M/68,1$	—	$1467,8 M^{-5}$	—	$-1,83315$
3%	—	$M/90,8$	—	$1100,8 M^{-5}$	—	$-1,95809$
2,5%	—	$M/109$	—	$917,4 M^{-5}$	—	$-2,03743$
2%	—	$M/136,5$	—	$733,9 M^{-5}$	—	$-2,13436$
1,5%	—	$M/181,7$	—	$550,4 M^{-5}$	—	$-2,25935$
1%	—	$M/272,5$	—	$366,9 M^{-5}$	—	$-2,43537$
0,75%	—	$M/363,4$	—	$275,2 M^{-5}$	—	$-2,56038$
0,50%	—	$M/545$	—	$183,5 M^{-5}$	—	$-2,73640$
0,375%	—	$M/726,9$	—	$137,9 M^{-5}$	—	$-2,86147$
0,25%	—	$M/1090$	—	$91,7 M^{-5}$	—	$-3,03743$
1/8%	—	$M/2180$	—	$45,8 M^{-5}$	—	$-3,33846$
1/16%	—	$M/4360$	—	$22,9 M^{-5}$	—	$-3,63949$
1/32%	—	$M/8720$	—	$11,4 M^{-5}$	—	$-3,94052$
1/64%	—	$M/17440$	—	$5,7 M^{-5}$	—	$-4,24155$
1/128%	—	$M/34880$	—	$2,9 M^{-5}$	—	$-4,54258$



En abscisses : Logarithmes des concentrations.

En ordonnées : Tensions superficielles en dynes/cm.

Discussion des résultats. — De l'ensemble de nos résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les résultats obtenus, d'une part avec le compte-goutte de DUCIAUX, d'autre part avec le *Tensiomètre* de LECOMTE DU NOUY, sont très voisins dans l'ensemble. La concordance peut être remarquable, par exemple pour le phénylpropionate et l'isobutyrate. Les différences n'atteignent 3 dynes qu'aux concentrations de 5 % pour les solutions de benzoate et de gluconate.

Il ne nous a pas été possible de porter les deux séries de courbes sur le même graphique pour éviter des tracés trop chargés. Il sera instructif de faire des comparaisons individuelles lorsque nous examinerons les graphiques tracés séparément pour chacun de nos sels.

Remarquons pourtant que ces deux séries de courbes se chevauchent en un point très voisin de 1 %. En-dessous les valeurs obtenues par la méthode de l'arrachement d'un anneau sont généralement les plus fortes, au-dessus, c'est au contraire la méthode stalagmométrique qui donne les résultats les plus élevés. Vers les plus faibles concentrations les points obtenus avec cette dernière méthode ne se placent pas très régulièrement sur une courbe. On constate une succession de paliers, suivis de portions inclinées, qui semblent résulter du manque relatif de sensibilité de la méthode, avec laquelle il est impossible d'évaluer moins de la demie-goutte. Aux concentrations voisines de 1 %, les deux méthodes se montrent équivalentes à la sensibilité près.

Les courbes présentent une forme régulière, tout au moins dans les limites où la tensio-activité est encore assez forte pour que les erreurs possibles d'expériences n'ôtent pas toute rigueur aux résultats. Au-dessous de la concentration de 0,25 %, les phénylpropionate et phénylbutyrate sont les seuls à conserver une certaine activité de surface.

La chute de la tension superficielle se fait différemment suivant les concentrations. Lorsque la chute commence à devenir sensible, elle se fait lentement presque en fonction de l'inverse des logarithmes des concentrations. Au contraire la chute s'accélère pour des concentrations plus fortes et les courbes tendent à devenir des droites, c'est-à-dire que les variations de la tension superficielle paraissent être directement proportionnelles aux logarithmes des concentrations, ce qui nous rapproche de la loi formulée par J.-M. GOULEN pour les solutions diluées. Entre ces deux portions de nos courbes, on peut noter l'existence d'un point d'inflexion pour une concentration d'autant plus forte que le sel considéré est moins tensio-actif : par exemple 1 ou 1,5 % pour les citrate et gluconate, et 1/8 % pour les phénylpropionate et phénylbutyrate.

Toutes ces courbes sont voisines les unes des autres, sans être identiques, car elles tendent à s'écarter à mesure que la tension

superficielle diminue. Le Gluconate rompt pourtant l'harmonie du système car sa tensio-activité croît énormément avec la concentration. La pente de sa courbe devient si forte que celle-ci rejoint les courbes des benzoate et phénylacétate à la concentration de 5%. Nous verrons que ce phénomène semble être une conséquence de modifications chimiques dans la molécule gluconique.

Les chutes de tensions provenant des formations de couches monomoléculaires, n'ont pu être observées avec nos solutions des divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. On pourrait objecter que nos mesures ont été trop rapides pour permettre aux molécules de s'orienter en totalité à la surface du liquide, mais nous verrons que nous n'avons pu mettre ce phénomène en évidence, même après des attentes supérieures à la limite, que LECOMTE DU NOUY admet comme satisfaisante pour avoir une tension superficielle statique.

Nous n'avons pu atteindre, pour tous nos sels, une concentration assez forte pour que la tension superficielle demeure inchangée quelque puissent être les additions ultérieures de molécules tensio-actives. Seuls le chlorhydrate et, en partie, le citrate présentent un palier de la tension superficielle pour les plus fortes concentrations étudiées. Pour tous les autres sels il ne semble pas que le minimum de tension soit atteint ou près d'être atteint.

Conclusions. — La classification que nous avons pu établir à la concentration de 1% reste valable aux autres dilutions entre les différents sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. L'augmentation de la teneur en sel, jusqu'à atteindre la concentration de 5%, ne provoque chez les sels peu tensio-actifs qu'une faible variation de la tension superficielle (1 dyne pour le chlorhydrate et 3 dynes pour le citrate).

Cette baisse atteint déjà 5,5 dynes pour l'isobutyrate et se maintient au-dessus de 8 dynes pour les sels à noyaux benzéniques en solutions à 5% (II, 3 pour le phénylbutyrate). Nous avons déjà insisté sur la chute anormale de la tension superficielle qui se produit avec les solutions de gluconate aux concentrations supérieures à 2%.

La tensio-activité disparaît vite, lorsque les dilutions s'accroissent. À 0,125% les tensions superficielles sont déjà voisines de celle de l'eau bidistillée. Les solutions de phénylpropionate et surtout de phénylbutyrate sont les seules à conserver une certaine tensio-activité, qu'elles perdent pourtant aux dilutions extrêmes que nous ayons étudiées.

**Influence des concentrations
et du temps de conservation des solutions
de P. Aminobenzolydiéthylaminoéthanol
sur leurs tensions superficielles.**

Les essais de tension superficielle dans le temps sont les compléments nécessaires de nos essais faits aux diverses concentrations, aussitôt après la préparation des solutions, car la tension superficielle varie beaucoup avec le temps de conservation.

Nous savons, qu'aussitôt après l'agitation d'une solution, les molécules sont réparties de façon homogène dans la masse du liquide. On obtient alors la valeur dynamique de la tension superficielle ; valeur toute théorique, puisque l'homogénéité de la solution est déjà profondément troublée pendant le temps, si court soit-il, que nécessite l'arrachement d'un anneau ou la formation d'une goutte.

La formation de couches monomoléculaires orientées, se poursuit à la surface de la solution, très rapidement pour les couches superficielles les plus tensio-actives, puis de plus en plus lentement pour les couches profondes qui ont une action moins intense sur la tension superficielle. A cette formation correspond une baisse de la tension superficielle, d'abord extrêmement rapide, puis s'atténuant jusqu'à un point à partir duquel ses variations seront très faibles. Cette durée a été fixée par LECOMTE DU NOUY à deux heures après l'agitation initiale. On obtiendrait alors une valeur statique de la tension superficielle, peu variable sinon invariable.

Avec nos sels de la base « Novocaïne » les variations de la tension superficielle sont encore très importantes après cette limite, si bien qu'il nous a paru intéressant de poursuivre nos mesures jusqu'à obtention d'une tension parfaitement invariable. Nous sommes donc conduits à remplacer pour nos mesures, la notion de tension statique par celle plus générale de « l'équilibre tensio-actif ».

Cette baisse prolongée des tensions superficielles des solutions pendant leur conservation a été mis en évidence par de nombreux auteurs. W. KOPACZEWSKI (79) montre que des variations de la tension superficielle se produisent dans le temps pour tous les liquides organiques ou non, solutions ou dispersions colloïdales, même si on les conserve à l'abri de la lumière dans des flacons paraffinés. D'après W.-M. BOND et H.-O. PULS (11) la tension superficielle des surfaces non encore formées, c'est-à-dire aussitôt après une agitation parfaite des solutions aqueuses, est identique à celle de l'eau. La phase superficielle des solutions se forme graduellement ; au début les modifications de la tension superficielle peuvent être très importantes, mais la diminution qui s'observe ensuite dépend du temps qui est nécessaire pour que les molécules dissoutes puissent diffuser de l'intérieur vers les interfaces du liquide. L'auteur

montre ainsi la différence qui existe entre une solution tensio-active, et un solvant pur dont la tension superficielle atteint sa valeur finale après 0,005 seconde, et peut-être déjà après 10^{-9} seconde.

Pour ces essais nous avons utilisé uniquement le tensio mètre de LECOMTE DU NOUY. Pour éviter l'immobilisation de notre appareil pendant toute la durée d'une expérience, nous avons été conduit à effectuer la série des mesures dans un seul verre de montre. Deux inconvénients en résultent : a) plusieurs arrachements de l'anneau sur une même solution ; b) obligation de transporter nos verres de montre à l'aide d'une pince métallique flambée.

Il nous faut donc : 1^o attendre entre deux arrachements successifs assez longtemps pour que les perturbations provenant du premier arrachement puissent être considérées comme étant devenues sans importance ; 2^o négliger les perturbations apportées dans les couches superficielles tensio-actives par le transport de nos verres de montre.

Les variations de la tension superficielle étant encore considérables après deux heures de repos pour nos sels de p. aminoben-zoyldiéthylaminoéthanol, nous continuons à effectuer de nouvelles mesures à intervalles de 24 heures, jusqu'à ce que deux résultats successifs soient identiques.

Enfin les variations de la tension superficielle présentent presque toujours une amplitude assez importante entre l'instant de la préparation de la solution et le temps de deux heures, pour que nous ayons jugé indispensable d'effectuer une mesure intermédiaire 20 minutes après notre première détermination.

Une série complète de mesures comportera donc des déterminations aux temps : 20 minutes, 2, 24, 48 heures et de nouveau chaque 24 heures jusqu'à ce que « l'équilibre tensio-actif » soit atteint. Mais le temps nécessaire pour effectuer ces séries complètes de mesures et l'immobilisation de matériel qu'elles entraînent, sont telles que nous n'avons pu les effectuer que pour les concentrations suivantes : 5 %, 2 %, 1 %, 1/2 %, 1/4 % et 1/16 %. Pour toutes les autres concentrations les mesures ont été arrêtées après 48 heures.

Influence de l'agitation. — Nous avons aussi essayé d'établir quelle pouvait être l'influence de l'agitation sur les tensions superficielles de nos solutions, en déterminant jusqu'à quel point elles se rapprocheraient après agitation des tensions initiales. Le vieillissement produit dans l'état moléculaire des modifications profondes, qui seront plus ou moins irréversibles, ce qui se traduira par des relèvements plus ou moins importants de la tension superficielle après l'agitation.

Les solutions devront être laissées au repos pendant une durée assez prolongée, pour leur permettre de subir des modifications

importantes de leur état moléculaire avant d'être agitées. Ces modifications, rappelons-le, semblent être dues à deux causes : 1^o agencement des molécules en couches tensio-actives à la surface eau-air, et adsorption sur les parois du verre ;

2^o Changement plus ou moins profond dans l'état initial des molécules surtout par agglomération des molécules tensio-actives en micelles inactives.

Nous attendrons donc 24 heures et 48 heures pour agiter nos solutions, et ces mesures seront renouvelées chaque jour jusqu'à ce que l'équilibre tensio-actif soit atteint. Il est probable que nos agitations augmentent le temps nécessaire pour obtenir cet équilibre, sans que l'importance de ce phénomène antagoniste doive être exagérée.

Il importe maintenant de fixer les modalités de nos agitations, car plus elles sont prolongées et violentes, plus l'homogénéité initiale est susceptible d'être rétablie. Pratiquement nous sommes obligés d'agiter nos solutions dans les verres de montre qui servent aux mesures. Nous saisissons ceux-ci avec une pince métallique flambée, et nous leur imprimons une série de secousses verticales pendant une minute, en frappant le dessous de nos verres sur le support métallique du tensiomètre. De cette façon nous pouvons provoquer l'arrachement de l'anneau dans un délai aussi réduit que possible après l'agitation.

Les résultats ainsi obtenus sont réunis dans les tableaux suivants.

TABLEAU N° 5

Chlorhydrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : p. H. 5,4. — Tension superficielle 74 dynes. — Température + 20°

CONCENTRATIONS	Tensions superficielles en dynes après une conservation de								
	0 min.	20 min.	2 h.	24 h.		48 h.		72 h.	
				Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation
0.0078125 %	73.9	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7
0.015625 %	73.8	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
0.03125 %	73.8	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.5	73.6	73.6
0.0625 %	73.5	73.3	73.4	73.4	73.5	73.4	73.4	73.4	73.4
0.125 %	73.5	73.3	73.6	73.6	73.6	73.5	73.6	73.6	73.6
0.25 %	73.6	73.5	73.7	73.7	73.7	73.5	73.8	73.6	73.7
0.5 %	73.8	73.8	73.8	73.7	73.8	73.6	73.7	73.6	73.7
1 %	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8	73.5	73.6	73.4	73.6
1.5 %	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.5	73.6	73.6	73.6
2 %	72.8	72.8	72.8	72.8	72.8	72.7	72.8	72.7	72.7
5 %	72.8	72.8	72.8	72.8	72.8	72.7	72.7	72.7	72.7

TABLEAU N° 6

Citrates de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : p. H. 5-4. Tension superficielle 74 dynes. -- Température + 20°.

Tensions superficielles en dynes après une conservation de											
CONCENTRATIONS	0 min.	20 min.	2 h.	24 h.		48 h.		72 h.		96 h.	
				Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation
0 0078125 %.	74	74	74	74	74	74					
0 015625 %.	74	74	74	74	74	73 9					
0 03125 %.	74	74	74	73.7	73.7	73 7					
0 0625 %.	74	74	73.9	73.5	73.6	73 5	73.6	73.6	73.9	73.6	73.9
0 125 %.	74	73.9	73.7	73.2	73 5	73.2					
0 25 %.	73.6	73.6	73.4	72.8	73.1	72.7	73.1	72.7	73.2	72.7	73.2
0 50 %.	73.4	73.4	72.8	70.7	72	70.4	71.9	70.5	71 9	70.5	71.7
0 75 %.	73.1	73	72.1	70	71.3	69.6					
1 %.	73	72.8	71.8	68 9	70.5	68.5	70.3	68 7	70 4	68.5	70.1
1 5 %.	72.4	72.4	71.4	68	69 8	67 5					
2 %.	71.8	71.6	70.4	67.2	69	66.4	68	65.3	67.3	65.4	66.9
2 5 %.	71.5	71.3	70	66.1	68.2	65 3					
3 5 %.	69.5	69.4	68.4	65.3	66 6	63					
5 %.	69.4	69.4	67.8	62.2	63.7	60.3	62	60.4	61.8	60.4	61.4

TABLEAU N° 7

Gluconate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

Eau bidistillée : p. H. 5.4. — Tension superficielle 74 dynes. — Température + 18°

Les solutions de gluconate de la base « Novocaïne » sont obtenues extemporanément par dissolution dans l'eau à 70° des quantités équimoléculaires d'acide gluconique et de base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Les solutions sont nettement jaunes aux fortes concentrations, et leur conservation laisse à désirer. Après 9 jours nous avons été obligé de cesser nos mesures par suite d'un fort développement de moisissures.

CONCENTRATION	Tensions superficielles, en dynes, après une conservation de									
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	72 h.	5 jours	7 jours	9 jours	
				Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	sans agitation
0,0078125 %	74	74	74	73.9	73.9					
0,015625 %	74	74	74	73.9	74					
0,03125 %	73.9	73.7	73.8	73.7	73.7					
0,0625 %	73.8	73.8	73.8	73.6	73.8					
0,125 %	73.6	73.6	73.4	73.1	73.4	72.7	72.2	73.3	72.9	73
0,25 %	73	73	72.9	72.3	72	69.3	69.5	72	70.2	70.5
0,5 %	72.8	72.6	71.9	70.2	70.1	67.5	66.9	71.4	69.2	69.6
1 %	72.4	71.4	70.4	68.6	68.3	64.8	66.5	69.5	68.1	68.6
2 %	70.6	70	68.1	66.4	66					
3 %	68	66.9	65.7	63.2	61.6	57.4	62	65.3	63.2	63.6
4 %	66.2	64.9	59.9	63	58.8					
5 %	61.2	58	57.2	55.1	54.2	53.7	57.4	60.9	60.1	61.2

TABEAU N° 8

Isobutyrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

Eau bidistillée : p. H. 5.4. — Tension superficielle : 74 dynes. — Température + 22°

CONCENTRATION	Tensions superficielles, en dynes, après une conservation de									
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	72 h.	4 jours	5 jours		
				Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation	Sans Avec Agitation		
0,0078125 %	74	74	74	74	74					
0,015625 %	74	74	74	74	74					
0,03125 %	74	74	74	74	74					
0,0625 %	74	74	74	74	74	74	74			
0,125 %	74	74	74	74	74					
0,25 %	73.8	73.8	73.6	73.8	73.9	73.8	73.8	73.8	73.9	73.9
0,375 %	73.6	73.5	73.1	73.3	73.4	73.4				
0,50 %	73	73	72.6	72.8	72.9	72.9	73	72.8	72.9	72.9
0,75 %	72.2	72.2	72	72.1	72.2					
1 %	71.5	71.4	70.9	71.2	71.3	71.4	71.4	71.2	71.4	71.4
1,5 %	70.2	70	69.6	69.8	70					
2 %	69.4	69.4	68.7	68.8	69	69.3	69.4	68.5	68.4	69.3
3,5 %	67	67	66.2	66.3	66.4					
5 %	66	66	65	65.2	65.3	66	66.4	65.4	65.4	66.2

TABLEAU N° 9

Benzoate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

Eau bidistillée : p. H. 5.4. — Tension superficielle 74 dynes. — Température + 21°
Les solutions concentrées sont nettement jaunâtres.

CONCENTRATION	Tensions superficielles, en dynes, après une conservation de										
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.		48 h.		72 h.		4 jours	
				Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation	Sans Agitation	Avec Agitation
0,0078125 %	74	74	74	74	74	74					
0,015625 %	74	74	74	74	74	74					
0,03125 %	74	73.9	73.9	74	73.9	73.8					
0,0625 %	74	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8					
0,125 %	73.8	73.3	73.3	73.2	73.5	73.2	73.9	73.8	74	73.8	74
0,25 %	73.4	72.8	72.6	72.5	72.9	72.5	72.9	72.6	73	72.7	72.9
0,375 %	72.5	72	71.5	71.2	72.1	71.1	71.1	70.4	71	70.5	71.2
0,50 %	72	70.8	70.5	70.5	71.6	70.2	71.3	66.4	67.5	66.3	67.4
0,75 %	71.3	69.8	69.2	69.1	70.5	69	67.6	66.4	67.5	63	64.2
1 %	71.1	66.9	66.8	66.6	68	66.3	64	63	64.4	59.8	60.7
1,5 %	66.9	65.3	64.1	63.9	65.1	63.4					
2 %	66.2	64.3	63.9	63.7	63.8	63.2					
3 %	63.8	63.8	63	63.1	63	61.8					
4 %	62.7	62.7	62	61.1	62.2	61					
5 %	61.3	61.3	61.1	59.9	60.9	59.9	60.8	59.6	60.7		

TABLEAU N° 10

Phénylactate de P. Aminobensoyl-Diéthylaminoéthanol

Eau bidistillée : p. H. 5.4. — Tension superficielle 74 dynes. — Température + 19°

Les solutions concentrées sont légèrement opalescentes

CONCENTRATION	Tensions superficielles, en dynes, après une conservation de									
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	72 h.	4 jours	5 jours		
				Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation		
0,0078125 %	74	74	74	73.9 74	74					
0,015625 %	74	74	74	73.9 74	73.9					
0 03124 %	74	74	74	73.9 73	73.9					
0,0625 %	73.9	73.9	73.8	73.9 73.9	73.8 73.9	73.8 73.9	73.8 74	73.9 74		
0,125 %	73.8	73.8	73.8	73.7 73.8	73.5					
0,25 %	73.6	73.4	73.3	73.3 73.4	73	72.7 73	72.7 72.9	72.7 72.9		
0,50 %	72.2	71.2	70.9	70.9 72	69.6 74	69.2 70.1	69.1 70.1	69.1 69.9		
1 %	70.9	68.8	68.7	68.6 69.8	68 69.5	67.4 69.2	67.2 68.9	67.3 68.6		
2 %	66.8	64.8	64.2	63.6 65.6	63.2 65	51.9 64	61.8 63.7	61.9 63.5		
5 %	60.9	70.6	60.7	60.3 60.7	60.1 60.4	59 60.6	58.8 60.1	58.8 60.3		

TABLEAU N° II
Phénylpropionate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

Eau bidistillée : p. H. 5.4. — Tension superficielle : 74 dynes. — Température + 22°
Les solutions concentrées sont très légèrement colorées en jaune.

CONCENTRATION	Tensions superficielles, en dynes, après une conservation de							
	6 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	72 h.	4 jours	5 jours
				Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation
0.0078125 %	73.3	73.4	74	74	74			
0.015625 %	73	73.3	74	74	74			
0.03125 %	72.5	72.8	74	73.3	73.6			
0.0625 %	72.8	73	74.1	73.2	73.4			
0.125 %	72.5	72.5	74	73.1	73.2	73.2	73	73
0.25 %	72.2	72	72.9	72.8	72.7	72.7	71.6	71.2
0.375 %	71.4	71	71.2	71.2	71.3	71.3	72	72
0.50 %	70.1	69.8	68.9	68.7	69.5	69.2	67	67.1
0.75 %	69.4	68.8	67.6	68.3	68.9	68.4	65.3	65.1
1 %	68.3	68	66.9	67.3	68	66	60	60.1
1.5 %	66.2	65.8	65.3	65.6	65.8	62.7	56.7	56.7
2 %	64.8	64.8	64.8	64.8	64.8	63.5	63	63
3.5 %	61.8	61.8	61.8	61.5	61.3	57.2	58.2	58
5 %	59.7	59.7	59.5	59.3	58.9	59.4	56.7	56.7

TABLEAU N° 12

Phénylbutyrate de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : p. H. 5,4. — Tension superficielle 74 dynes. — Température + 20°
 Les solutions concentrées sont faiblement jaunâtres. Aucun dépôt n'a pu être observé pendant la durée
 de nos expériences à la température du laboratoire.

CONCENTRATION	Tensions superficielles, en dynes, après une conservation de									
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	72 h.	4 jours	5 jours		
				Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation	Sans Agitation Avec Agitation		
0.0078125 ⁰ / ₀	73.4	73.4	73.4	73.6	73.7	73.6				
0.015625 ⁰ / ₀	73.3	73.3	73.2	73.4	73.5	73.4				
0.03125 ⁰ / ₀	73.1	73.2	72.9	72.6	72.9	72.6				
0.0625 ⁰ / ₀	73	73.5	73.2	72	72	72	72.2	72.1	72	72
0.125 ⁰ / ₀	71.9	71.9	71.5	69.2	69.3	69				
0.25 ⁰ / ₀	69.3	68.8	68.3	67	67.6	66.6	68	68.2	66.5	68
0.375 ⁰ / ₀	67.8	66.9	66.2	65.1	66	64.2				
0.50 ⁰ / ₀	65.6	64.8	64	62.8	64.5	62	64.9	65	64.3	64.1
0.75 ⁰ / ₀	63.8	62.5	61.5	60.4	63.3	59.8				
1 ⁰ / ₀	61.8	60.2	58.9	56.5	58.5	55.5	58.4	58.2	58.1	58.1
1.5 ⁰ / ₀	59	57.8	57	54.2	57.2	52.9				
2 ⁰ / ₀	57.2	56.4	55.5	52	55.7	50.5				
2.5 ⁰ / ₀	55	54.2	53.6	50	53.5	48.9				
3 ⁰ / ₀	53.6	52	51.5	48.4	51.4	48.2	51.4	51.5	47.8	51.3
4 ⁰ / ₀	51.3	49.3	49	45.8	48.1	46.1				
5 ⁰ / ₀	50.4	48.6	48	44.3	46.5	45.8	47.9	47.8	46.9	46.8

Représentation graphique. — Les chiffres, réunis dans les tableaux précédents, permettent de tracer toute une série de courbes. Pour chacun de nos sels nous ferons un graphique particulier portant généralement quatre courbes : 1° la tension superficielle au temps « O » obtenue à la pipette de DUCLAUX.

2° La tension superficielle au temps « O », trouvée au tensiomètre.

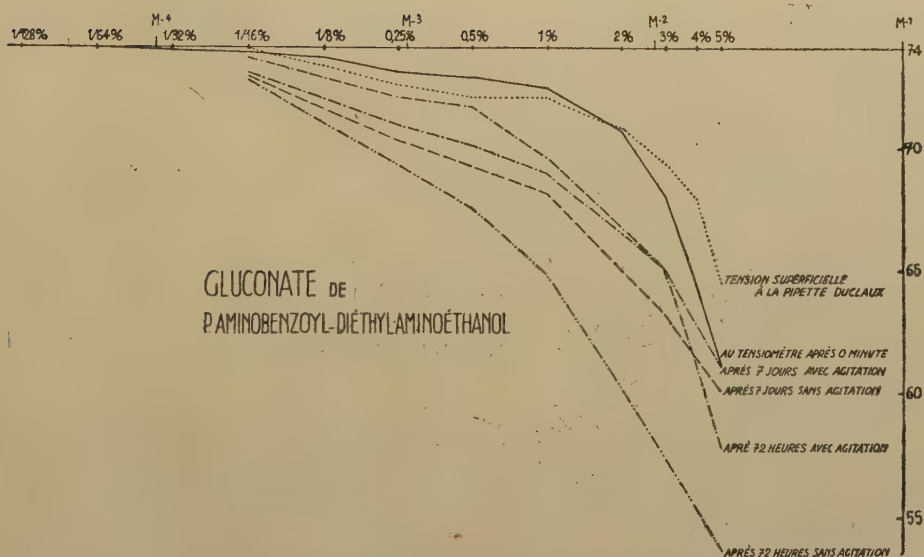
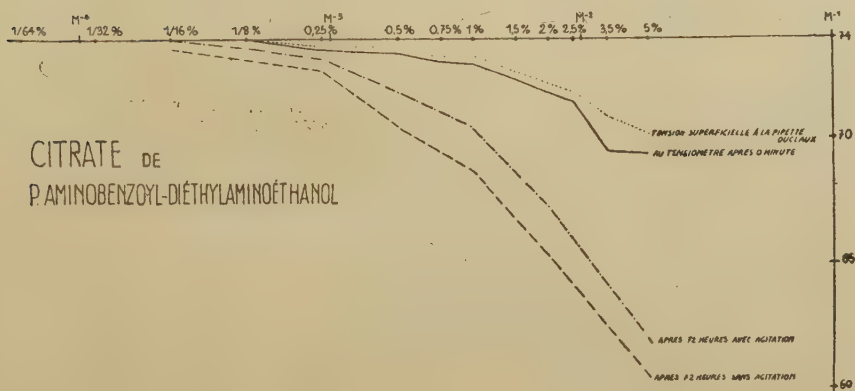
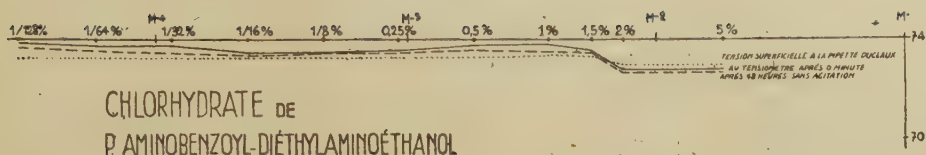
3° La tension superficielle statique telle qu'elle existe lorsque l'équilibre tensio-actif est atteint.

4° La tension superficielle obtenue après agitation de la solution dès qu'elle a atteint l'équilibre tensio-actif.

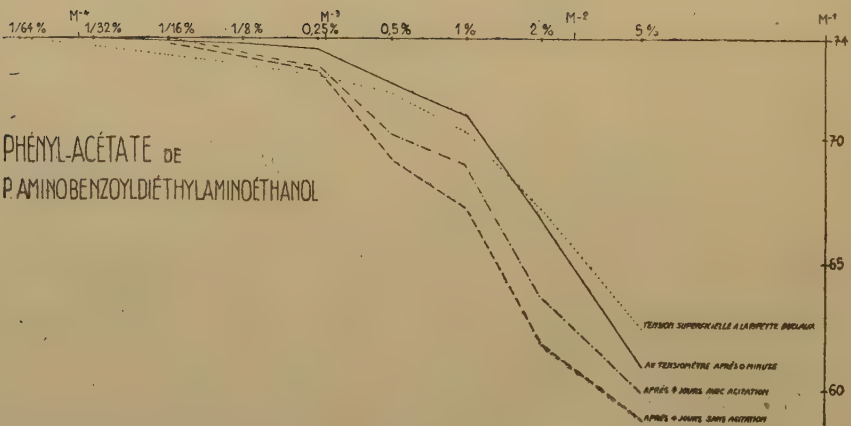
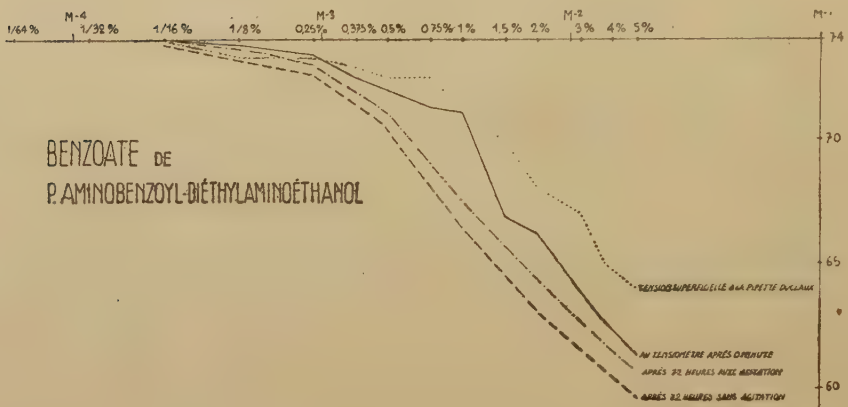
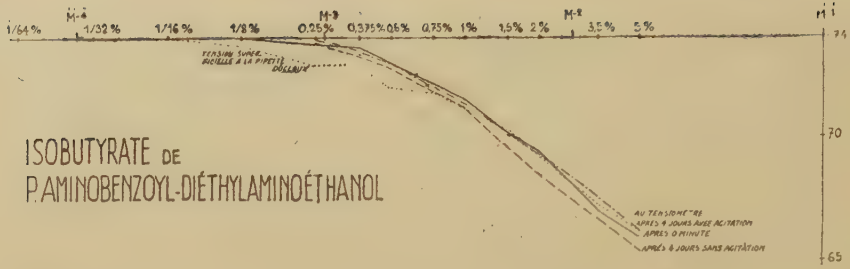
5° Eventuellement des valeurs intermédiaires de la tension superficielle.

En outre des graphiques récapitulatifs comprennent les valeurs statiques avant et après agitation des tensions superficielles de tous les sels de p. aminobenzoyldiéthylaiminoéthanol étudiés.

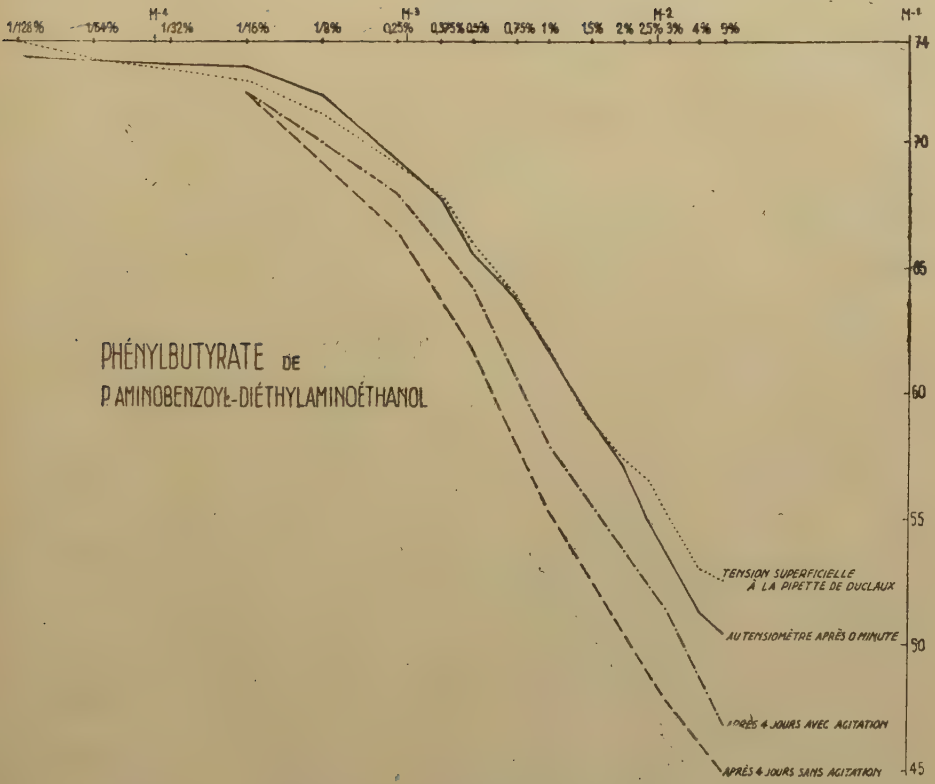
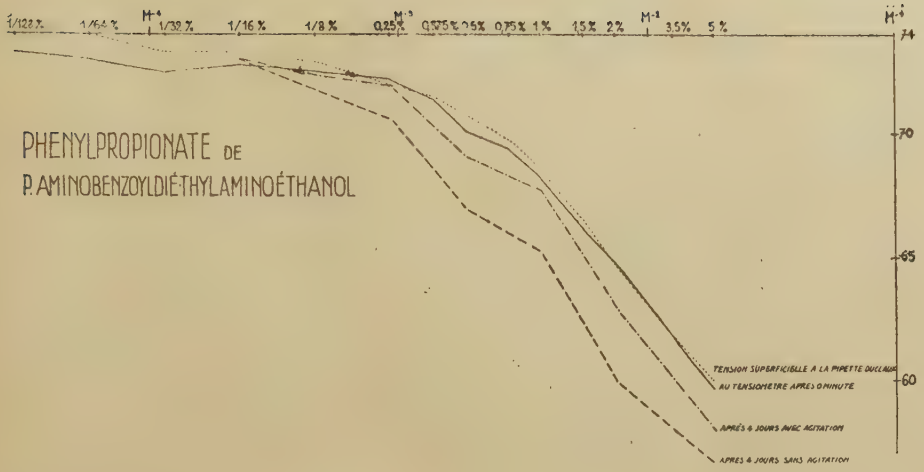
En abscisses nous portons les logarithmes des concentrations et en ordonnées les tensions superficielles en dynes par centimètre. L'origine des abscisses est la concentration M^{-1} ; et celle des ordonnées est égale à la tension superficielle de l'eau bidistillée soit 74 dynes.



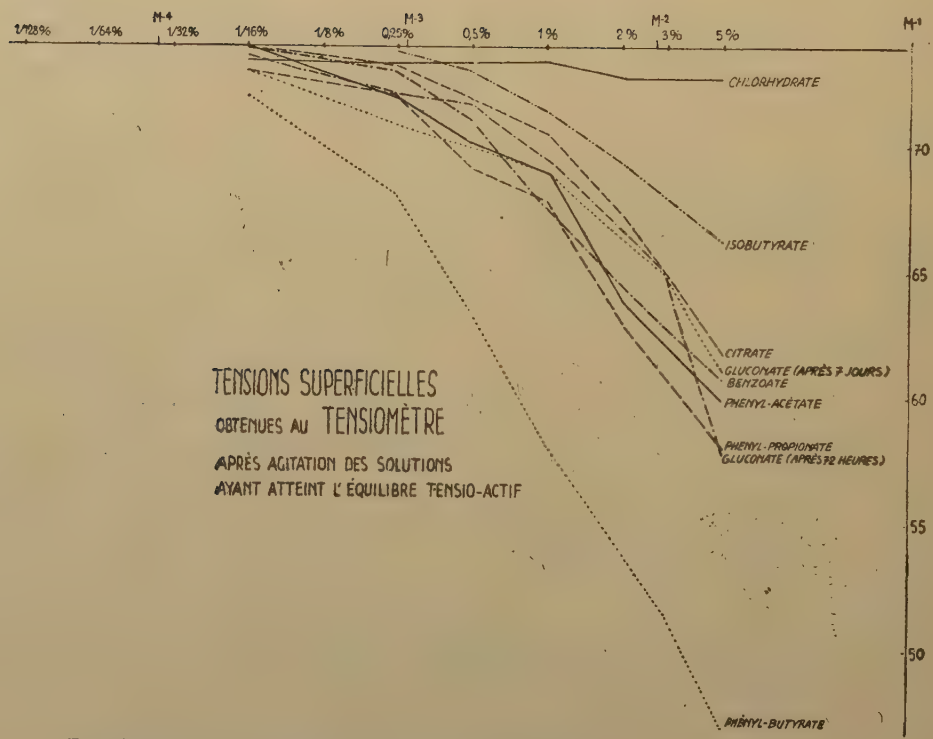
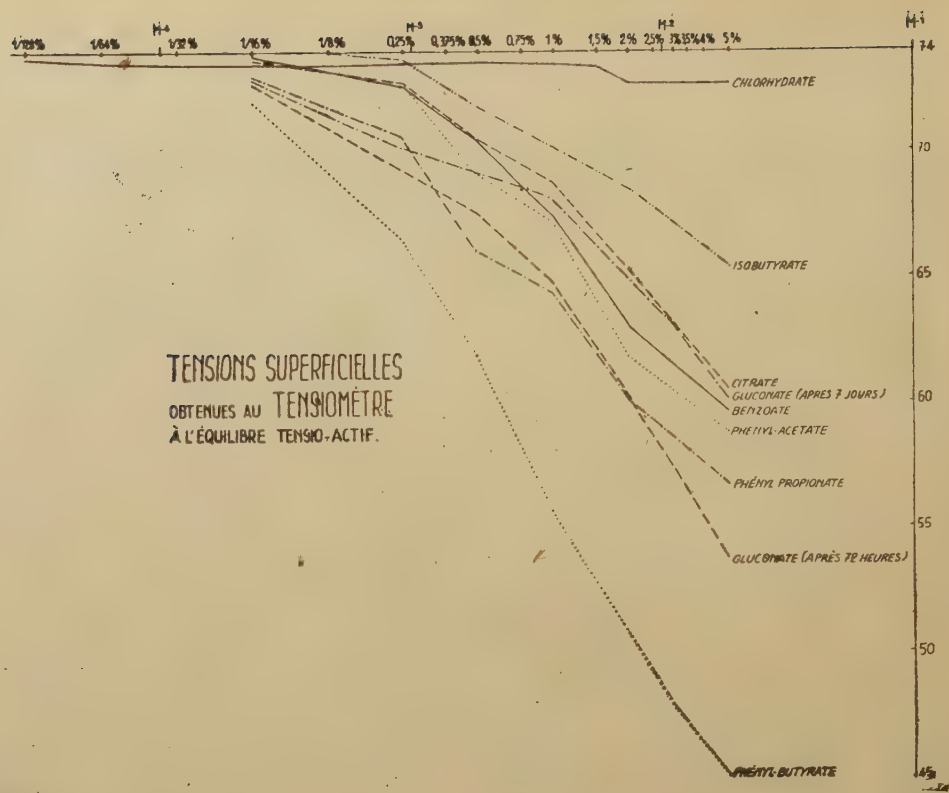
En abscisses : Logarithmes des concentrations.
 En ordonnées : Tensions superficielles en dynes/cm.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
 En ordonnées : Tensions superficielles en dynes/cm.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions superficielles en dynes/cm.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions superficielles en dynes/cm.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous examinerons d'abord les résultats trouvés pour chacun de nos huit sels de la base « Novocaïne ».

1^o Chlorhydrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Nous savions déjà que les solutions de chlorhydrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*, même très concentrées, ne présentent qu'une très faible tensio-activité. La différence maximum trouvée pour les solutions à 5 %, n'est que de 1,3 dyne avec la tension superficielle de l'eau distillée. Par contre la faible tensio-activité de ces solutions ne disparaît que très lentement, puisqu'elle se manifeste encore dans des solutions à 0,0078125 % ou 1/128 %. Ces résultats se traduisent sur les graphiques par des courbes qui sont presque droites et pratiquement horizontales. Les différences entre les valeurs des tensions dynamiques et des tensions statiques à « l'équilibre tensio-actif » sont négligeables.

2^o Citrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Les solutions de citrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol* préparées extemporanément, présentent une tensio-activité comprise entre 1 et 5 dynes aux concentrations supérieures à 1,5 %. Les tensions superficielles dynamiques, qui sont de 69,4 dynes pour les solutions à 5 %, augmentent rapidement pour devenir identiques à celle de l'eau distillée pour la concentration de 0,125 %.

Ici l'influence du temps est considérable, les baisses de tension étant d'autant plus importantes que les concentrations sont plus fortes. Un phénomène aussi intense ne se produit qu'avec le citrate et le gluconate de la base « Novocaïne ». Cette baisse atteint déjà 0,5 dyne à 0,0625 % ou 1/16 % alors que les solutions extemporanées ont une tension identique à celle de l'eau. Elle est de 9 dynes pour les solutions à 5 %. Cette chute de la tension superficielle se produit rapidement, puisqu'elle est presque totale après 24 heures et qu'elle se stabilise après le 3^e jour. Elle est presque irréversible ; les agitations après 96 heures ne provoquent pas des hausses de tension supérieures à 1,5 dyne.

Il semblerait donc qu'il se produise des modifications importantes dans la structure de la solution au point de vue moléculaire. Il est difficile de préciser s'il s'agit d'une hydrolyse partielle du citrate avec mise en liberté d'une certaine quantité de base *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*, ou bien si l'on doit voir dans cette baisse de la tension le résultat de modifications internes de la molécule.

3^o Gluconate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Nous pouvons remarquer à quel point les solutions de gluconate

de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol ont des propriétés voisines de celles du citrate. Leurs tensions superficielles au temps « 0 » baissent de 74 dynes pour une concentration de 0,015625 % ou 1/64 % jusqu'à 61,2 dynes à 5 %.

Ici aussi cette baisse s'accroît avec le temps, déjà très sensible après deux heures, elle augmente pendant les deux premières journées. Après 72 heures, le minimum des tensions superficielles est atteint avec une baisse de 7,5 dynes à 5 %, de 10,6 dynes à 3 % et de 7,6 à 1 % par rapport aux valeurs des tensions dynamiques correspondantes. Elle est encore de 1,1 dyne à 0,0625 % pour une tension dynamique inférieure de 0,2 dyne à celle de l'eau. Après cette limite de 72 heures, l'agitation des solutions augmente beaucoup la tension superficielle, sans toutefois pouvoir rétablir la tension initiale. Cette augmentation, qui est de 0,9 dyne à la concentration de 0,0625 %, atteint son maximum : 7,6 dynes à 3 %.

La chute de la tension ne se continue pas lorsque l'expérience est poursuivie. Au contraire la tension superficielle augmente progressivement, pour arriver à une stabilisation après une durée qui doit être égale ou légèrement supérieure à une semaine. La détermination exacte de cet « équilibre tensio-actif » est malaisée. En effet les solutions sont conservées sans addition d'antiseptiques pour ne pas modifier leurs propriétés ; elles commencent alors à cultiver et à présenter quelques filaments mycéliens. Cette augmentation de la tension superficielle atteint 6,4 dynes à 5 % ; 6, 2 dynes à 3 % ; 4, 2 dynes à 1 % ; 1 dyne à 0,5 % ; 1, 2 dyne à 0,25 % et 0,3 dyne à 0,0625 %. C'est donc bien un phénomène général qui s'accompagne d'une diminution sensible de l'influence de l'agitation.

On peut sans doute ramener l'origine de ce phénomène au développement de moisissures qui peut se faire, à son début, de façon inapparente. Mais l'amplitude de ce phénomène peut aussi laisser supposer une instabilité de la molécule du sel, instabilité dont le radical gluconique, chargé de nombreux oxhydriles, serait en grande partie responsable.

4° Isobutyrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

L'isobutyrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, seul sel à chaîne latérale que nous ayons étudié, va nous donner des résultats s'individualisant très nettement entre ceux déjà trouvés et ceux que fourniront les sels d'acides à noyaux benzéniques. Ses solutions ont une tension superficielle régulièrement décroissante avec les concentrations, ce qui se traduit par un graphique voisin d'une droite.

Le temps a extrêmement peu d'influence sur la tension superficielle de ces solutions. La baisse maxima n'atteint en aucun cas 1 dyne et par agitation de la solution on peut toujours retrouver

une valeur au moins égale à celle obtenue initialement après 0 minute.

Les solutions d'isobutyrate de la base « Novocaïne » semblent donc présenter une stabilité particulière, plus grande que celle des solutions préparées avec nos autres sels. Leurs tensio-activités, intermédiaires entre celles des sels inactifs et celles des sels à noyaux benzéniques, acquièrent rapidement leurs valeurs définitives, pratiquement invariables.

5° Benzoate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Ses solutions présentent des tensions superficielles presque régulièrement décroissantes depuis 74 dynes à la concentration de 0,0625 % ou 1/16 % jusqu'à 61,3 dynes à 5 %. Ces valeurs dynamiques de la tension superficielle s'abaissent régulièrement avec le temps, pour se stabiliser au 4^e jour. Remarquons que le maximum d'amplitude de cette chute est atteint à 2 % avec 3,2 dynes. L'agitation fait remonter la tension superficielle d'un chiffre variable suivant le moment où elle est faite. Contrairement à ce qui se passe avec le citrate et le gluconate cette diminution de la tensio-activité après agitation n'est jamais considérable ; son amplitude moyenne n'est que de 1 dyne.

6° Phénylacétate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Les solutions de phénylacétate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol présentent des caractéristiques très voisines de celles du benzoate. Pour toutes les concentrations la tension superficielle dynamique n'est inférieure que de quelques dixièmes de dyne à celle du benzoate. Il en est de même pour les valeurs des tensions superficielles à l'équilibre tensio-actif qui s'établit après 4 jours. L'agitation provoque un accroissement de la tension superficielle à peine plus fort (1,5 dyne) que celui existant pour le benzoate. Comme pour tous nos sels de la base « Novocaïne » c'est vers la concentration de 2 % que toutes les variations constatées atteignent leur amplitude maxima. Ainsi la tension superficielle passe de 66,8 dynes à 61,8 dynes en 4 jours et elle remonte à 63,7 dynes après agitation.

7° Phénylpropionate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

La tension superficielle des solutions de phénylpropionate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol se trouve abaissée aux mesures extemporanées de 1,5 dyne en moyenne au-dessous de la valeur des solutions de phénylacétate. Mais avec ce dernier sel la baisse de tension s'annulait à la concentration de 0,0625 % ou 1/16 %, alors qu'elle subsiste encore à la concentration limite de 0,0078125 %

ou 1/128 % pour le phénylpropionate avec un chiffre inférieur de 0,7 dyne à celui de l'eau distillée.

Il est curieux de remarquer que la tensio-activité diminue d'abord avec le temps aux faibles concentrations, alors que le phénomène est toujours inverse avec les autres sels ou aux concentrations plus fortes des solutions de phénylpropionate. Ce phénomène est particulièrement net deux heures après la première mesure. Il est maximum pour la solution à 0,125 % pour laquelle la tension superficielle passe de 72,5 dynes à 74 dynes. Ce phénomène ne se poursuit pas et la mesure faite après 24 heures montre cette fois une augmentation de la tensio-activité, le chiffre trouvé : 73 dynes à 0,125 % étant encore supérieur à celui de la tension dynamique.

Il nous est difficile d'expliquer ce phénomène qui s'estompe peu à peu vers les plus fortes concentrations. Son amplitude devient faible en regard de l'importance de la tensio-activité des solutions à la concentration de 1 %. On note pourtant une remontée de 1,4 dyne de la tension après 2 heures, suivie d'une chute constatée après 24 et 48 heures, la tension n'étant encore inférieure que de 0,3 dyne à la tension dynamique. A 2 % on ne peut plus trouver une augmentation, mais un simple retard à la baisse. A la concentration de 5 % la baisse de la tension superficielle est encore très faible après les premiers 48 heures.

Comme chez les autres sels d'acides à noyaux benzéniques « l'équilibre tensio-actif » est atteint vers le 4^e jour. Sa valeur est nettement plus basse à toutes les concentrations, que pour le benzoate et le phénylacétate. Le maximum de cette différence est de 4,7 dynes à la concentration de 2 %. C'est aussi à 2 % que la remontée de la tension par agitation est la plus importante avec 2,9 dynes. L'influence de cette agitation semble diminuer à mesure qu'elle est renouvelée.

8^o Phénylbutyrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Le phénylbutyrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol est le sel de beaucoup le plus tensio-actif parmi ceux que nous avons étudiés. Sa tension dynamique, en solution aqueuse à 5 %, s'établit à 50 dynes ; soit près de 24 dynes au-dessous de celle de l'eau bidistillée. A 1 % la baisse dépasse encore 12 dynes, et elle reste sensible avec 0,6 dyne à la concentration limite de 0,0078125 %.

La forme générale des courbes est la même que celle déjà observée avec les trois premiers sels d'acides à noyau benzénique. Le point d'inflexion se situe à la concentration, plus basse, de 0,0625 % ou 1/16 % et la pente moyenne est plus élevée, de sorte que sur le même graphique cette courbe tend à s'écarter constamment de celles des trois autres homologues inférieurs.

La baisse de la tension superficielle dans le temps, est faible en comparaison de la forte tensio-activité du sel. Elle ne dépasse guère 3 dynes après 3 jours.

De même les agitations ne produisent qu'une petite diminution de la tensio-activité dont l'amplitude apparaît comme d'autant plus faible que la tension superficielle est plus abaissée.

CONCLUSIONS

1° De l'ensemble de nos résultats, il ressort immédiatement que les quatre sels d'acides à noyau benzénique forment un groupe homogène dont les courbes sont très voisines ? Leurs tensio-activités sont beaucoup plus grandes que celles de nos autres sels. Elles croissent régulièrement du benzoate au phénylacétate, au phénylpropionate et au phénylbutyrate, bien que ce dernier se distingue des trois autres par une tensio-activité nettement plus forte.

De plus les tensions superficielles des solutions des sels de ce groupe ne baissent que faiblement avec le temps : 3,2 dynes à 2 % pour le benzoate, 5,8 dynes à 3 % pour le phénylbutyrate ; et « l'équilibre tensio-actif » est atteint, pour tous ces sels, vers le 4^e jour. L'agitation, telle que nous la pratiquons, n'a que peu d'influence sur les valeurs de leurs tensions superficielles.

A l'inverse des sels tensio-actifs d'acides à noyau benzénique, le chlorhydrate donne des solutions dont les tensions superficielles sont très voisines de celle de l'eau bidistillée. Remarquons pourtant que la très légère baisse de tension observée, de l'ordre de 0,5 dyne, semble se conserver jusqu'aux plus basses concentrations étudiées.

L'iosbutyrate de la base « Novocaïne » présente une tensio-activité intermédiaire entre celles de ces deux groupes de sels. Ses solutions sont caractérisées par la remarquable stabilité de leurs tensions superficielles.

Enfin, les solutions des citrate et gluconate de la base « Novocaïne » possèdent des caractères communs. Elles sont faiblement tensio-actives aux concentrations habituelles, mais présentent une grande tensio-activité, imprévue, pour les fortes concentrations. Ce phénomène est particulièrement net pour les solutions de gluconate. Ce rapprochement, entre les solutions des deux sels, peut être poursuivi. C'est ainsi que l'influence de la conservation est considérable. A la concentration de 5 % la chute de tension atteint 9 dynes pour le citrate ; elle est de 10 dynes pour le gluconate. En général l'agitation possède une influence encore moins forte que chez les sels d'acides à noyau benzénique.

Les solutions de gluconate se distinguent pourtant de celles du citrate par certaines irrégularités. En effet la chute considérable de la tension superficielle, qui se produit pendant les premiers jours,

est suivie d'une remontée lente de la tension superficielle, si bien qu'il semble difficile d'arriver véritablement à « l'équilibre tensio-actif ».

2° Nous avons déjà vu à propos de l'étude des dilutions, qu'une agitation prolongée est incapable de remettre les solutions dans l'état homogène initial. Les essais, que nous venons de faire, sur des solutions âgées d'au moins 48 heures, confirment ces résultats.

L'agitation agit, mais les accroissements des tensions superficielles, qui en résultent, sont presque toujours faibles. La seule exception à cette règle est constituée par les solutions de citrate et surtout par celles de gluconate. Mais, il est possible que des modifications chimiques, ou des contaminations biologiques, viennent troubler la stabilité des couches monomoléculaires orientées. Ces dernières seraient alors détruites facilement à la première agitation. Il faut remarquer que, lorsque ces solutions vieillissent et approchent de leurs « équilibres tensio-actifs », elles deviennent aussi peu sensibles aux agitations que les autres solutions des sels de la base « Novocaïne ».

L'influence des agitations est donc moins importante que nous le présumions ; mais il ne faudrait pas en conclure que les précautions opératoires, destinées à diminuer ou à supprimer cette influence sont superflues, car de faibles secousses suffisent pour provoquer des variations de quelques dixièmes de dyne dans les valeurs des tensions superficielles.

CHAPITRE III

Résultats obtenus dans la mesure des tensions interfaciales à la surface de séparation solutions aqueuses — huile d'olive. **Mesures des tensions interfaciales.**

GÉNÉRALITÉS

Les mesures de tensions superficielles ne peuvent donner une idée exacte de tous les phénomènes qui se produisent dans nos solutions pendant leur conservation ou leur utilisation.

Les substances anesthésiques sont, en effet, mises en contact avec les nombreuses phases liquides et les importantes surfaces solides des cellules ; et, nous avons vu que TRAUBE considérait comme primordiaux les phénomènes, dus à la tension interfaciale, qui se produisent à ces surfaces de contact. Il y voyait la seule explication possible à l'activité physiologique de certaines substances tensio-inactives telle que la Novocaïne contre l'air.

Mais les mesures de tensions interfaciales avec les surfaces solides des cellules sont irréalisables pratiquement, il nous faut donc effectuer nos expériences contre une phase liquide. Sur les conseils de M. le Professeur J. RÉGNIER nous avons choisi l'huile d'olive. En prenant quelques précautions, surtout pour sa neutralisation, il est possible d'obtenir des échantillons, dont les constantes physiques sont parfaitement déterminées et aussi peu variables, qu'il est nécessaire, pour avoir des résultats comparables entre eux.

La nature lipoidique de l'huile la rapproche des lipoides existant dans la membrane cellulaire ; ces derniers jouant un rôle dans le passage des substances tensio-actives de l'extérieur à l'intérieur de la cellule. En effet les molécules anesthésiques s'accumulent à la surface de séparation avec d'autant plus d'intensité qu'elles sont plus tensio-actives. La présence de lipoides intervient ensuite pour favoriser le passage des molécules liposolubles à travers les couches cellulaires limitantes. Il devrait donc être possible d'établir des rapports étroits entre les valeurs des tensions interfaciales contre l'huile d'olive et l'activité physiologique de nos solutions des sels de la base « Novocaïne », rapports que nous avons vu exister d'une façon imparfaite avec les tensions superficielles contre l'air.

Nous consacrerons ce chapitre à exposer nos résultats de mesures interfaciales contre l'huile d'olive. Comme nous l'avons fait pour les mesures de tensions superficielles, nous étudierons d'abord l'influence de l'acide salifiant la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, puis nous passerons en revue les variations des tensions interfaciales sous l'influence de la concentration ; enfin nous déterminerons les variations de la tension interfaciale sous l'influence du temps de conservation.

Tensions interfaciales contre l'huile d'olive

A. — *Influence de l'acide salifiant la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sur la valeur de la tension interfaciale.*

Le mode opératoire a été exposé dans notre premier chapitre. Nous utilisons concurremment le tensiomètre de LECOMTE DU NOUY et la pipette de DUCLAUX. Les valeurs des tensions, lues directement sur le vernier du tensiomètre, ne peuvent ici être comparées à celles déduites du nombre des gouttes s'écoulant de la pipette de DUCLAUX. Aussi, dans ce dernier cas, nous donnons simplement le nombre de gouttes.

Nous préparons nos solutions avec les divers sels de la base « Novocaïne », que nous avons déjà étudiés : chlorhydrate, citrate, gluconate, isobutyrate, benzoate, phénylacétate, phénylpropionate et phénylbutyrate. La concentration de nos solutions est telle, que leur teneur en base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol est toujours égale à 0,866 gr. pour 100 cc. correspondant à une solution à 1% de Novocaïne. Nous indiquons les constantes de l'eau et de l'huile, utilisées dans nos mesures, ainsi que la température du laboratoire pendant nos expériences.

Toutes les solutions aqueuses utilisées sont préparées extemporanément, et les mesures effectuées moins de 20 minutes après la dissolution complète du sel.

Les résultats ainsi obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 13

Tension interfaciale eau-huile d'olive de certains sels de p. aminobenzoyldiéthylaminocéthanol (solutions à 0, 866 gr. de base pour 100 cc.)

Tension superficielle de l'eau bidistillée : 73,9 dynes p H. + 5,4.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Température : + 23°.

Sels	Tensions interfaciales en dynes	Nombre de gouttes
Eau bidistillée	19,8	24,5
Citrate.	17,8	26
Chlorhydrate	17,6	26,5
Gluconat e.	17,4	25
Isobutyrate.	14,4	28
Benzoate.	11,4	30
Phénylacétate.	12,3	32
Phénylpropionate	12,3	32
Phénylbutyrate.	11,3	42

Nos sels s'ordonnent encore selon les groupes, que nous avons observés lors des mesures des tensions superficielles. Un premier groupe comprend le chlorhydrate, le citrate et le gluconate qui provoquent les abaissements minima de la tension interfaciale (2 dynes en moyenne).

L'isobutyrate présente aussi une tensio-activité intermédiaire, avec un abaissement de 5,4 dynes de la tension interfaciale. Enfin un troisième groupe très homogène renferme les sels d'acides à noyau benzénique, avec une chute moyenne de 7 dynes de la tension interfaciale.

Les résultats obtenus avec la pipette de DUCLAUX sont analogues aux précédents : le nombre des gouttes par rapport au chiffre fourni par l'eau bidistillée, est augmenté de 1 à 2 pour les sels du premier groupe, de 4 pour l'isobutyrate, et de 8 en moyenne pour les sels du dernier groupe. Notons cependant que le phénylbutyrate, avec 42 gouttes, donne un chiffre nettement plus élevé, que ceux fournis par les sels du même groupe.

Nous venons de dire, que les deux méthodes donnent des résultats

du même ordre, mais présentant quelques discordances. Ainsi les tensions interfaciales du benzoate et du phénylbutyrate sont semblables à 1 dyne près, alors que les nombres des gouttes présentent une différence de 12. De même les phénylacétate et phénylpropionate sont légèrement moins tensio-actifs que le benzoate, bien qu'ils donnent 2 gouttes en plus à la pipette. La même remarque peut être faite entre le Gluconate et les citrate et chlorhydrate.

Il est peut-être possible d'expliquer en partie ces différences en faisant intervenir l'énorme influence que le temps, mis pour effectuer les mesures, exerce sur la valeur des tensions interfaciales. En modifiant la rapidité d'écoulement des gouttes, il est facile de bouleverser l'ordre des sels d'un même groupe. La différence est pourtant trop importante avec le phénylbutyrate pour être ramenée entièrement à cette hypothèse.

On ne peut comparer directement les valeurs des tensions superficielles et celles des tensions interfaciales, puisque les abaissements produits par les sels tensio-actifs ne portent pas sur des chiffres du même ordre. La tension superficielle de l'eau bidistillée est, en effet, de 74 dynes, alors que celle de l'interface est distillée-huile d'olive n'est que de 19,8 dynes. Il est par contre permis d'établir les deux rapports suivants :

abaissement à la surface contre l'air produit pour une
concentration donnée d'un sel

Tension superficielle de l'eau bidistillée

et

abaissement produit par la même concentration du même sel

Tension interfaciale eau-huile d'olive

et de les comparer entre eux.

Ces abaissements sont comparativement beaucoup plus importants pour les tensions interfaciales que pour les tensions superficielles ; en moyenne 7 fois plus pour le premier groupe (chlorhydrate : tension superficielle 73,8 dynes, tension interfaciale 17,6 dynes), 8 fois pour l'isobutyrate (Tension superficielle 71,5 dynes, tension interfaciale 14,4 dynes) et seulement 3 fois plus pour le groupe des sels d'acides à noyau benzénique (Phénylpropionate : tension superficielle 68,3 dynes, tension interfaciale 12,3 dynes). Les différences de tensio-activité entre les diverses séries de sels s'atténuent donc sensiblement, lorsque l'on passe à l'étude des tensions interfaciales. Le phénylpropionate n'est plus que 3 fois plus tensio-actif, que le chlorhydrate, alors qu'il l'était 12 fois lorsqu'on envisageait les tensions superficielles. Or, ce chiffre 3 représente le rapport même qui existe entre les activités anesthésiques des deux sels mesurées par les différents tests biologiques.

Les rapports entre l'activité physiologique et les tensions interfaciales de nos solutions ne peuvent toutefois être poussés trop loin, car les citrate et gluconate sont encore aussi actifs que le chlorhydrate, bien que ce dernier soit plus anesthésique qu'eux en applications superficielles.

B) Influence de la concentration.

Nous opérons aux mêmes concentrations, que celles adoptées pour les mesures de tensions superficielles, c'est-à-dire : 5% - 2,5% - 2% - 1% - 0,5% - 0,25% - et ainsi de suite jusqu'à la concentration limite de 1/128% ou 0,0078125%. Les variations étant moins importantes entre deux dilutions successives qu'au chapitre précédent, nous n'avons pas jugé nécessaire d'introduire une série de mesures intermédiaires.

Le terme de 5% constitue une limite supérieure suffisante, car les tensions interfaciales ne seraient plus mesurables au tensiomètre pour les concentrations supérieures de nos sels les plus tensio-actifs. La pipette de DUCLAUX pourrait seule fournir des indications. A la limite inférieure de 1/128% seuls les sels d'acides à noyau benzénique manifestent encore une certaine activité.

Les irrégularités, signalées pour les mesures des tensions superficielles par LÉCOMTE DU NOUY au moment des formations des couches monomoléculaires à la surface des solutions, ne peuvent se produire dans les mesures interfaciales. Nous avons vu, en effet que l'établissement d'un équilibre de la tension interfaciale dépendait de nombreux facteurs : saturation des deux liquides en contact l'un de l'autre, passage des molécules tensio-actives adsorbées à l'interface dans la phase liquide la moins riche qui va se saturer progressivement, enfin formation de deux films identiques adsorbés chacun dans une phase liquide différente et orientés vers l'interface. D'après C.-C. ADDISON (4) des points irréguliers peuvent être obtenus dans les graphiques des tensions interfaciales en fonction des concentrations au commencement et à la fin de l'interpénétration de deux films identiques adsorbés. L'auteur a observé ces minima et maxima avec une solution aqueuse de $C^6H^5CH^2OH$ mise en contact avec du benzène. Pour que ces irrégularités puissent se produire il est nécessaire que la substance dissoute soit soluble dans les deux phases liquides, par exemple aucun point singulier n'est observé avec $C^2H^5CH^2Cl$ uniquement soluble dans le benzène.

Nous avons résumé tous nos résultats dans un seul tableau comprenant les mesures faites au tensiomètre et le nombre de gouttes obtenu à la pipette.

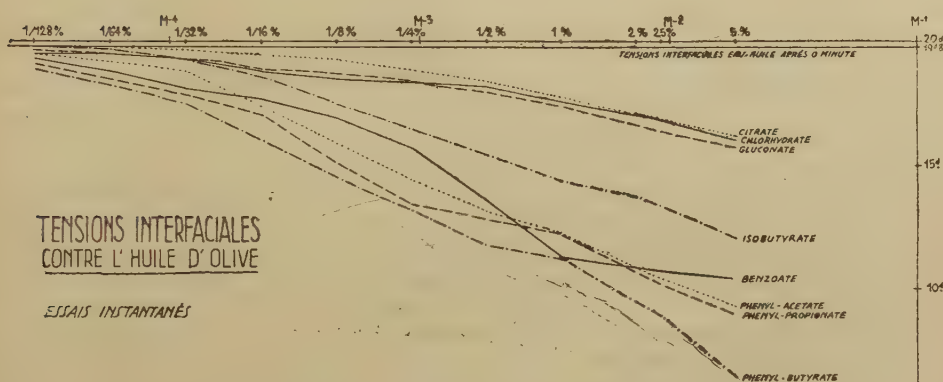
TABLEAU N° 14
Tensions interfaciales eau-huile d'olive de certains sels de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.
Influence de la concentration,

Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes — p H. 5,4.
Tension superficielle de l'huile d'olive : 33 dynes

Tension interfaciale eau-huile d'olive : 19,8 dynes
Nombre de gouttes donné par 1 cc. d'eau bidistillée s'écoulant dans l'huile d'olive : 245.
Température moyenne : + 21°.

SELS EMPLOYÉS	TITRES DES SOLUTIONS									
	1/128 ⁰ /o	1/64 ⁰ /o	1/32 ⁰ /o	1/16 ⁰ /s	1/8 ⁰ /o	1/4 ⁰ /o	1/2 ⁰ /o	1 ⁰ /o	2 ⁰ /o	5 ⁰ /o
<i>Chlorhydrate</i>	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	25.5	26	26.5	27.5	28
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Citrate</i>	19.5 24.5	19.5 24.5	19.3 24.5	18.8 24.5	18.5 24.5	18.4 25	18.2 25.5	17.6 26	16.9 27	16.1 29
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Gluconate</i>	19.8 24.5	19.8 24.5	19.7 24.5	19.5 24.5	19.3 24.5	18.9 24.5	18.4 24.5	17.8 25	17.1	16.2 27
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Isobutyrate</i>	19.6 25	19.5 25	19.3 25	18.9 25	18.7 25.5	18.4 26	18 26.5	17.4 28	16.4 31.5	15.8 37
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Benzoate</i>	19.8 24.5	19.7 24.5	19.4 24.5	18.6 25	17.5 25.5	16.5 26	15.5 26.5	14.4 30	13.8 35	12.1 43
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Phenyl-acetate</i>	19.3 25	18.8 25	18.1 25	17.7 25.5	17 26.5	15.8 28	13.7 30	11.4 32	10.8 39	10.5 48
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Phenyl-propionate</i>	19.5 24.5	19.2 24.5	18.7 25	17.4 25.5	15.9 26	14.5 28	13.2 30	12.3 32	10.9 41	9.3 50
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
<i>Phenyl-butyrate</i>	19.1 25	18.5 25	17.9 25.5	17.1 26.5	15.2 29	13.5 33	12.9 37	12.3 42	10.3 53	9.1 63
	Nombre de gouttes. Tensions interfaciales en dynes									
	18.9.	18.3	17.5	16.1	14.6	13.3	11.9	11.3	9	6.5

Les résultats, ainsi obtenus, ont été utilisés pour construire les courbes suivantes : courbes n° 14. Comme pour les mesures des tensions superficielles, nous portons en abscisses les logarithmes des concentrations, et en ordonnées les valeurs trouvées pour les tensions interfaciales. Toutes nos courbes tendent à venir se confondre avec une asymptote parallèle à l'axe des « X » située à 19,8 dynes : tension interfaciale trouvée pour l'eau pure en présence d'huile d'olive neutralisée, après le temps nécessaire pour faire nos mesures.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions interfaciales en dynes/cm.

Discussion des résultats.

Remarquons que les courbes obtenues sont d'une régularité très satisfaisante. Seule celle du benzoate coupe en plusieurs points les courbes des phénylacétate et phénylpropionate. Le chlorhydrate présente quelques petites irrégularités aux faibles concentrations. La pente de ces courbes devient plus forte vers la concentration limite de 5 %.

Ces résultats montrent que les deux groupes de sels, retrouvés pour les tensions interfaciales des solutions à « 1 % », sont conservés à toutes les concentrations, et que l'isobutyrate occupe toujours une place intermédiaire entre ces groupes. Les sels d'acides à noyau benzénique possèdent encore une certaine tensio-activité à la concentration minima de 0,0078125 %.

La baisse de la tension interfaciale se produit pour des quan-

tités de sels qui n'ont aucune influence sur la tension superficielle. C'est là un fait général pour tous les corps étudiés de sorte que ces mesures paraissent beaucoup plus sensibles, que celles du précédent chapitre. Les chlorhydrate, citrate et gluconate extrêmement peu tensio-actifs à la surface contre l'air, le deviennent nettement à l'interface contre l'huile pour les concentrations fortes et moyennes.

Cette dernière conclusion est d'une extrême importance puisque, conformément aux dernières vues de TRAUBE, cette baisse de la tension interfaciale permettrait d'expliquer en partie, pourquoi des sels inactifs à la surface des solutions contre l'air, possèdent une nette activité anesthésique.

Les chlorhydrate, citrate et gluconate ont des tensions interfaciales très voisines, ils forment un groupe très homogène. L'augmentation de la concentration provoque un accroissement considérable de l'activité à l'interface du chlorhydrate ; c'est ainsi que le rapport : abaissement de la tension superficielle sur tension superficielle de l'eau distillée, abaissement de la tension interfaciale sur tension interfaciale eau-huile d'olive, passe de $1/7$ à $1/17$ à 5 %. Au contraire les chutes de tensions superficielles, que subissaient les solutions de citrate et de gluconate aux fortes concentrations, n'ont pas d'équivalents à l'interface eau-huile d'olive.

L'isobutyrate avait une tension interfaciale 8 fois plus abaissée que la tension superficielle à la concentration de 1 %, elle ne l'est plus que 2,5 fois à 5 %. Le phénomène est identique avec les sels d'acides à noyau benzénique, le rapport de 4 à 1 % n'est plus que de 2,8 en moyenne à 5 %. A l'exception du chlorhydrate, l'augmentation de la tensio-activité est donc moindre aux fortes concentrations pour les interfaces que pour les surfaces contre l'air.

Il n'est pas possible de comparer les résultats obtenus par le tensiomètre avec les nombres des gouttes fournis par la pipette de DUCLAUX. Ces derniers nombres croissent avec les baisses de la tension interfaciale d'autant plus : que le sel étudié a des solutions plus tensio-actives à l'interface eau-huile et que les concentrations en sels deviennent plus fortes. Ce dernier facteur étant primordial.

Nos résultats semblent confirmer, en partie, la théorie de la tensio-activité pour expliquer les actions anesthésiques des divers sels de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

C) *Influence des concentrations et du temps de conservation.* — La conservation d'une solution en contact avec un liquide pur ou une autre solution entraîne de très importantes variations de la

tension interfaciale. La quantité de corps tensio-actif dissous et attiré à l'interface augmente avec le temps de contact ; par corollaire le nombre des molécules adsorbées par la phase liquide la moins saturée croît parallèlement. Nous savons que « l'équilibre tensio-actif » ne peut s'obtenir tant que le transfert de molécules d'une phase à l'autre n'est pas arrêté par les saturations devenues comparativement identiques : (J. R. POUND (102).

D'après J. SATTERLY et L. H. COLLINGWOOD (161) la chute de la tension interfaciale avec le temps est déterminée par l'augmentation des molécules orientées vers les interfaces, dans chacune des phases liquides. J. F. CARRIÈRE (20) précise que les molécules dissoutes ou adsorbées viennent s'orienter à l'interface suivant les théories de LANGMUIR et de HARKINS et abaisser d'autant plus la tension que la grandeur de cette double couche orientée est plus considérable. R. DUBRISAY (31) indique simplement, que la chute de la tension interfaciale est d'autant plus prononcée, que le temps de contact est prolongé davantage.

Mais à l'interface eau-huile d'olive il faut tenir compte de la solubilité réciproque des deux liquides. D'après LECOMTE DU NOUY c'est un phénomène secondaire qui est loin d'être négligeable, et qui vient s'ajouter au précédent pour accroître la chute de la tension interfaciale. La loi d'ANTONOW précise, que la saturation des deux phases liquides l'une par l'autre doit être totale pour que la tension interfaciale puisse devenir stable. Rappelons encore que de nombreux facteurs physico-chimiques peuvent venir modifier cet équilibre eau-huile d'olive : par exemple l'acidité, la température, etc...

Comme pour les mesures de tensions superficielles, l'emploi de la méthode stalagmométrique, qui ne peut donner que des résultats essentiellement dynamiques de la tension, n'est pas à envisager. Par contre la méthode de l'arrachement d'un anneau convient bien dans le cas des mesures interfaciales pour obtenir les tensions statiques ou les valeurs intermédiaires entre les valeurs dynamiques et statiques. Cette méthode nécessite un certain nombre de précautions, qui entraînent l'immobilisation du tensiomètre pendant toute la durée d'une mesure. Cette servitude nous oblige à limiter nos mesures dans le temps à une valeur acceptable, qui se placera bien avant l'établissement de l'équilibre de la tension interfaciale.

Nous avons fait deux mesures à chacune des dilutions étudiées, la première après 20 minutes, la seconde après 2 heures. La même solution ne peut évidemment servir pour les deux mesures puisque l'anneau devrait être réintroduit dans la phase aqueuse par passage à travers l'huile. La chute de tension interfaciale, observée après 2 heures, est déjà si considérable, qu'il semble très probable que ces tensions deviennent nulles ou très basses pour les

concentrations fortes ou moyennes de tous nos sels de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol. Le tensiomètre n'étant pas sensible au-dessous des tensions de 5 dynes, les mesures deviendraient impossibles. Nous observons d'ailleurs ce fait à de nombreuses concentrations pour nos sels les plus tensio-actifs.

La chute spontanée de la tension interfaciale eau-huile d'olive venant s'ajouter aux baisses imputables à la présence des sels de la base « Novocaïne », il est nécessaire de comparer les résultats de nos mesures après 20 et 120 minutes aux nouvelles valeurs de la tension interfaciale eau-huile d'olive, après ces intervalles de temps. La tension de l'eau bidistillée contre l'huile d'olive neutralisée a été trouvée de 17,8 dynes après 20 minutes et de 16,6 dynes après deux heures, de contact. L'amplitude de cette baisse spontanée tend donc à diminuer.

Pour la lecture des résultats, nous donnons en tableaux distincts, ceux qui concernent le même sel en leur adjoignant toutes indications utiles sur les constantes physiques susceptibles de modifier les valeurs des tensions. A chaque tableau la valeur de la tension interfaciale après 0 minute, et le nombre de gouttes obtenu à la pipette de DUCLAUX sont rappelés.

*Tensions interfaciales eau-huile d'olive de certains sels de
p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.*

Influence de la concentration et du temps de conservation.

TABLEAU N° 15

Chlorhydrate de p. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes. p H. = 5.4

Température moyenne : + 24°.

Concentrations	Nombre de gouttes	Tensions interfaciales en dynes après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau distillée	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	24.5	19.5	17.6	16.5
0.015625 %	24.5	19.5	17	15.7
0.03125 %	24.5	19.3	15.6	14.8
0.0625 %	24.5	18.8	14.7	13.5
0.125 %	24.5	18.5	14.6	11.9
0.25 %	25.5	18.4	14.4	11.6
0.50	26	18.2	13.6	11.1
1 %	26.5	17.6	13.2	10.6
2.5 %	27.5	16.9	13	10
5 %	28	16.1	12.8	9.8

TABLEAU N° 16

Citrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes — p H. : 5,4.

Température moyenne : + 27°.

Tensions interfaciales en dynes

Concentrations	Nombre de gouttes	après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau distillée	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	24.5	19.8	17.5	15.8
0.015625 %	24.5	19.8	17.3	14.5
0.03125 %	24.5	19.7	17.1	12.9
0.0625 %	24.5	19.5	16.9	11.6
0.125 %	24.5	19.3	16.6	10.5
0.25 %	25	18.9	16.2	9.8
0.50 %	25.5	18.4	15.8	9
1 %	26	17.8	15.3	7.2
2 %	27	17.1	14.9	5.8
5 %	29	16.2	14.1	?

TABLEAU N° 17

Gluconate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 73,6 dynes — p H. : 5,4.

Température moyenne : + 20°.

Tensions interfaciales en dynes

Concentrations	Nombre de gouttes	après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau bidistillée	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	24.5	19.6	17.8	16.6
0.015625 %	24.5	19.5	17.8	16.6
0.03125 %	24.5	19.3	17.8	16.5
0.0625 %	24.5	18.9	17.5	15.9
0.125 %	24.5	18.7	17.3	15.2
0.25 %	24.5	18.4	17	14.5
0.50 %	24.5	18	16	13.9
1 %	25	17.4	15.2	13
2.5 %	26	16.4	14.2	12.1
5 %	27	15.8	13.3	11.2

TABLEAU N° 18

Isobutyrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 73,8 dynes — p H. : 5.4.

Température moyenne : + 24°.

Tensions interfaciales en dynes

Concentrations	Nombre de gouttes	après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau bidistillée .	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	25	19.8	15.9	12.4
0.015625 %	25	19.7	15.3	12
0.03125 %	25	19.4	14.6	11.4
0.0625 %	25	18.6	13.5	10.5
0.125 %	25.5	17.5	12.2	9.8
0.25 %	26	16.5	11	8.8
0.50 %	26.5	15.5	9.2	6.9
1 %	28	14.4	8.2	5
2 %	31.5	13.8	6.8	?
5 %	37	12.1	5.4	?

TABLEAU N° 19

Benzoate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 73,6 dynes — p H. : 5.4.

Température moyenne : + 20°.

Tensions interfaciales en dynes

Concentrations	Nombre de gouttes	après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau bidistillée .	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	24.5	19.3	13.2	11.8
0.015625 %	24.5	18.8	12.2	10.5
0.03125 %	24.5	18.1	11.8	8.6
0.625 %	25	17.7	11.2	7.8
0.125 %	25.5	17	10.9	6.6
0.25 %	26	15.8	10	?
0.50 %	26.5	13.7	8.6	?
1 %	30	11.4	5.8	?
2.5 %	35	10.8	?	?
5 %	43	10.5	?	?

TABLEAU N° 20

Phénylacétate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 73,9 dynes — p H. : 5,4.

Température moyenne : + 23°.

Tensions interfaciales en dynes

Concentrations	Nombre de gouttes	après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau bidistillée	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	25	19.5	11.7	11
0.015625 %	25	19.2	11.4	10.2
0.03125 %	25	18.7	10.9	9
0.0625 %	25.5	17.4	10.6	7.5
0.125 %	26.5	15.9	10.2	5.5
0.25 %	28	14.5	9.5	?
0.50 %	30	13.2	8.3	?
1 %	32	12.3	6.9	?
2 %	39	10.9	5.1	?
5 %	48	9.3	?	?

TABLEAU N° 21

Phénylpropionate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 35 dynes.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 73.9 dynes — p H. : 5,4.

Température moyenne : + 18°.

Tensions interfaciales en dynes

Concentrations	Nombre de gouttes	après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau bidistillée	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	24.5	19.1	15.9	13.3
0.015625 %	24.5	18.5	13.8	11.7
0.23125 %	25	17.9	12.6	10.8
0.625 %	25.5	17.1	10.8	8.9
0.125 %	26	15.2	10.2	8
0.25 %	28	13.5	9.6	5.8
0.050 %	30	12.9	8.4	?
1 %	32	12.3	7.4	?
2 % 5 %	41	10.3	?	?
5 %	50	9.1	?	?

TABLEAU N° 22

Phénylbutyrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol.

Tension superficielle de l'huile d'olive : 25 dynes.

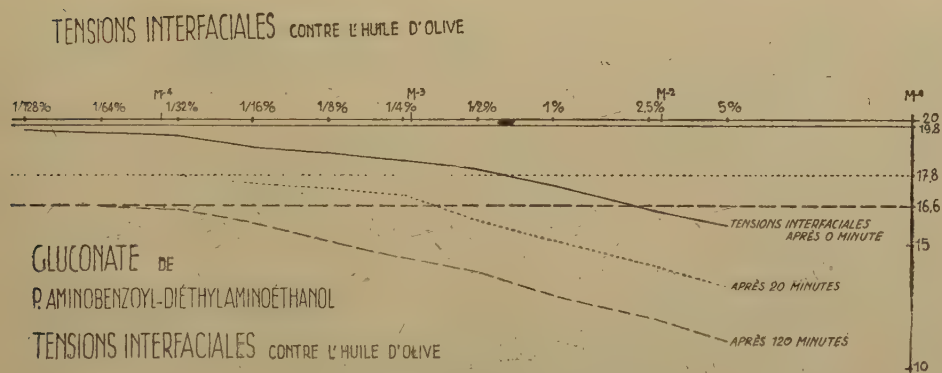
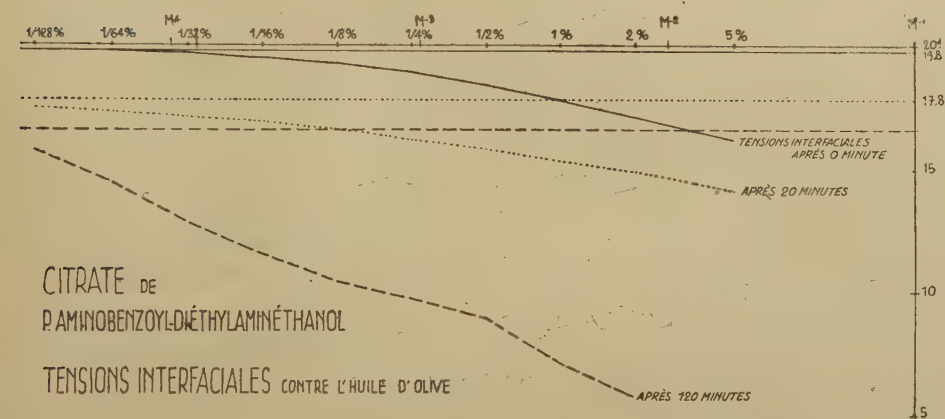
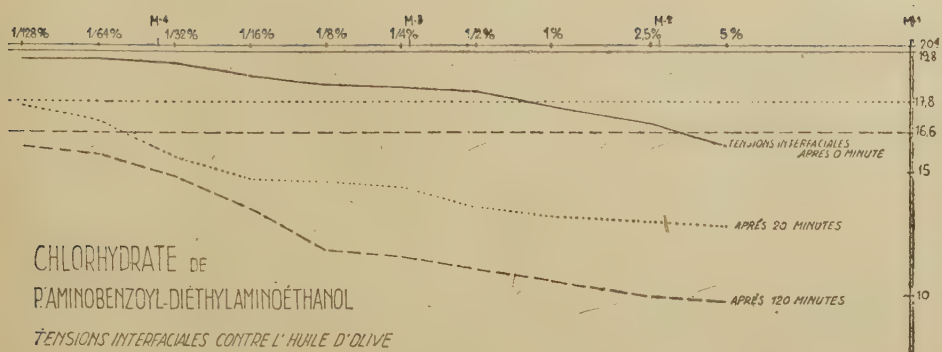
Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes — p H. : 5, 4.

Température moyenne : + 19°.

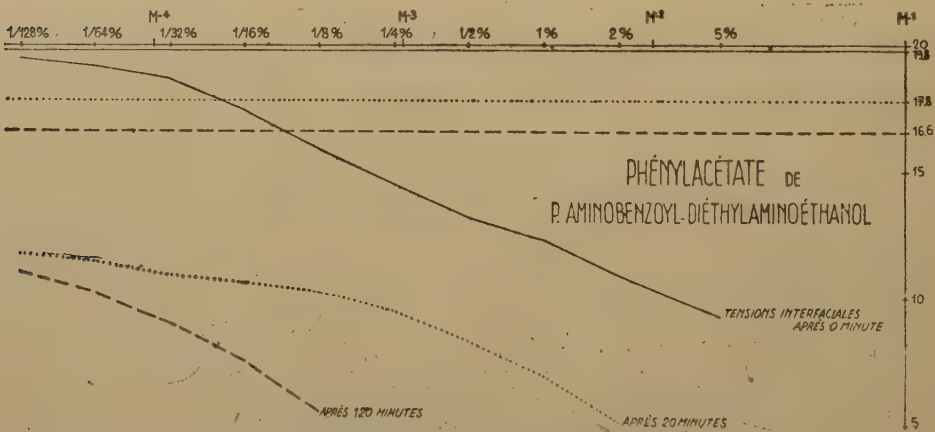
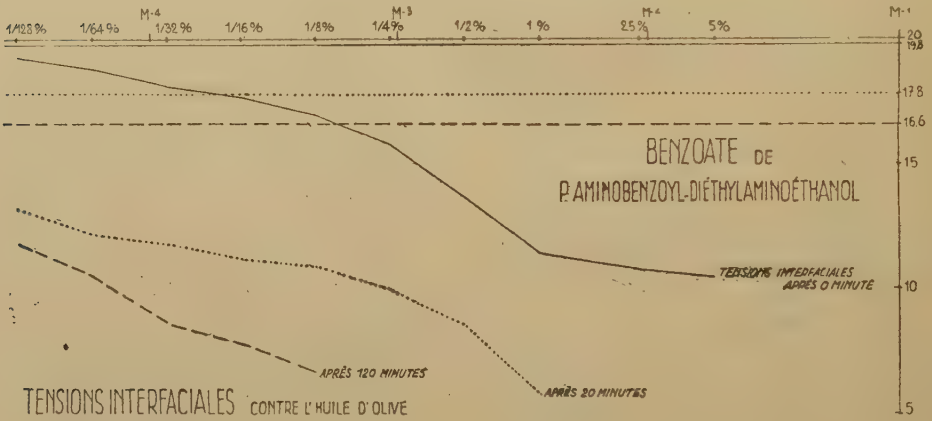
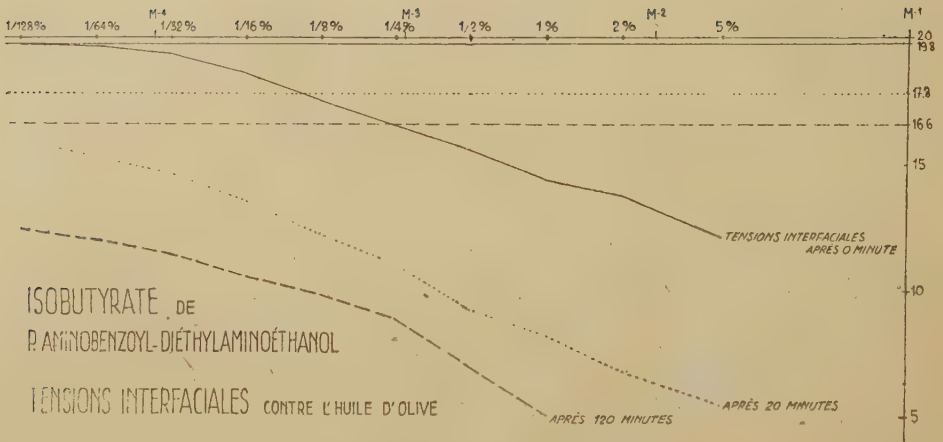
Concentrations	Nombre de gouttes	Tensions interfaciales en dynes après		
		0 m.	20 m.	2 h.
Eau bidistillée.	24.5	19.8	17.8	16.6
0.0078125 %	25	18.9	15	11.8
0.015625 %	25	18.3	13.2	9.8
0.03125 %	25.5	17.5	11.2	6
0.0625 %	26.5	16.1	9.8	?
0.125 %	29	14.6	8	?
0.25 %	33	13.3	6.4	?
0.50 %	37	11.9	5.6	?
1 %	42	11.3	?	?
2.5 %	53	9	?	?
5 %	63	6.5	?	?

Représentation graphique : Un graphique est tracé pour chaque sel sur lequel sont portées les courbes des tensions interfaciales en fonction des logarithmes des concentrations après 0, 20, 120 minutes. Chacune de ces trois courbes est ramenée à un axe des abscisses différents, le premier correspondant à la tension interfaciale eau-huile d'olive à 0 minute (soit 19,8 dynes), le second à la tension interfaciale eau-huile d'olive après 20 minutes (soit 17,8 dynes) le troisième à la même tension après 120 minutes (soit 16,6 dynes).

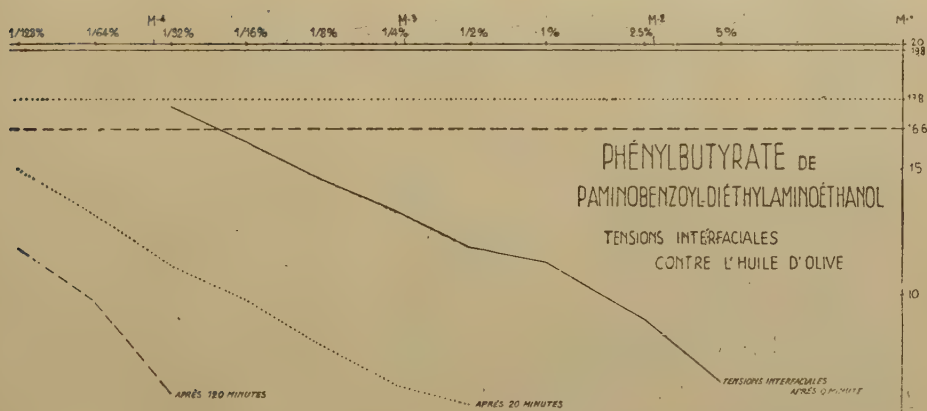
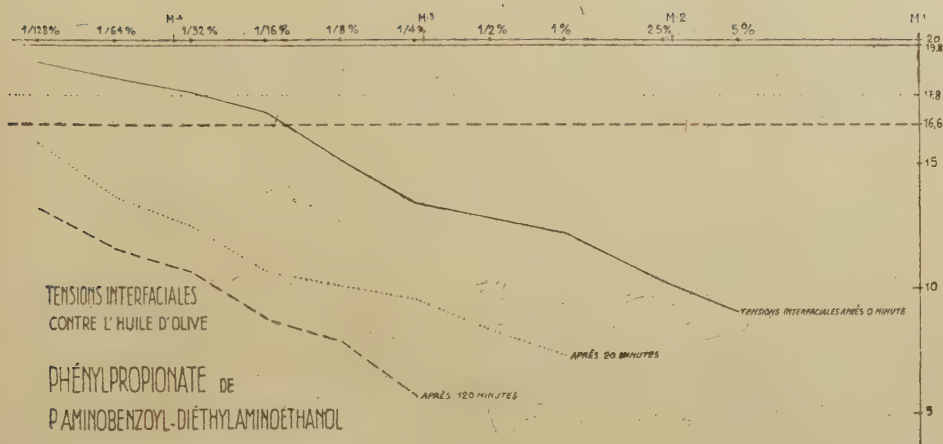
Enfin deux séries de courbes donnent pour l'ensemble des sels étudiés, les résultats obtenus après 20 minutes, d'une part, et ceux trouvés après 120 minutes, d'autre part.



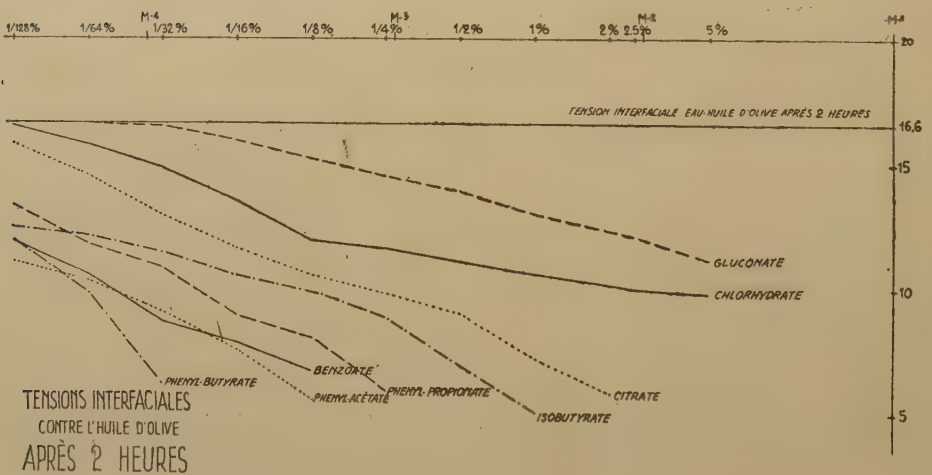
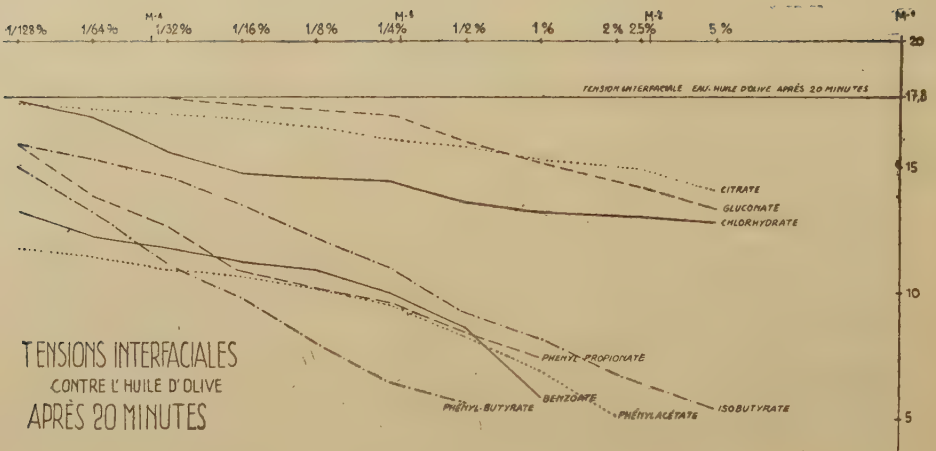
En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions interfaciales en dynes.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions interfaciales en dynes.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions interfaciales en dynes.



En abscisses : Logarithmes des concentrations.
En ordonnées : Tensions interfaciales en dynes.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Comme pour l'étude des tensions superficielles, nous examinerons séparément les résultats obtenus pour chaque sel et nous chercherons ensuite à établir des conclusions d'une portée plus générale.

1° Chlorhydrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Le vieillissement augmente nettement la tensio-activité du chlorhydrate de la base « Novocaïne » à l'interface eau-huile d'olive. A la concentration de 5 % la tension interfaciale est de 16,1 dynes au début de l'expérience pour une tension interfaciale eau-huile d'olive égale à 19,8 dynes, soit une chute de 3,7 dynes. Après 20 minutes cette diminution devient égale à 5 dynes, la tension interfaciale eau-huile d'olive étant abaissée à 17,8 dynes et celle de la solution à 12,8 dynes. L'abaissement atteint 6,8 dynes après 2 heures, soit 16,6 dynes - 9,8 dynes.

Rappelons que la Novocaïne était inactive contre l'air et que le temps de conservation était pratiquement sans influence sur la tension superficielle. C'est donc bien une propriété nouvelle de la molécule du chlorhydrate du *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*, que nous mettons en évidence. Notons enfin, en tenant compte de la chute de tension qui se produit à l'interface eau-huile d'olive, que la baisse des tensions interfaciales de nos solutions est relativement plus intense pendant les premières 20 minutes, que pendant le reste de l'essai, puisqu'elle atteint 1,3 dyne entre 0, et 20 minutes, contre 1,8 dyne entre 20 et 120 minutes.

2° Citrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Nous remarquons immédiatement que l'influence du vieillissement est très différente avant et après les premières 20 minutes. En effet la chute de tension interfaciale, à la concentration de 5 %, par rapport à la tension eau-huile d'olive, est extrêmement faible entre les deux premières mesures : $19,8 - 16,2 = 3,6$ dynes au temps 0 et $17,8 - 14,1 = 3,7$ dynes après 20 minutes. Nous retrouverons ce phénomène avec les solutions de gluconate.

A 5 % la tension interfaciale après 2 heures est trop faible pour pouvoir être mesurée. A 2 % la tension est de 5,8 dynes après 2 heures, soit une baisse de 10,8 dynes. L'amplitude de l'abaissement est donc considérablement augmentée pendant les 100 dernières minutes de nos essais, puisque les diminutions, par rapport aux valeurs de la tension interfaciale eau-huile d'olive, étaient respectivement de 2,7 dynes et 2,9 dynes après 0 et 20 minutes. Ce phénomène est l'inverse de celui que nous constatons pour les

solutions de chlorhydrate, pour lequel la baisse de tension était surtout sensible pendant les 20 premières minutes.

Le citrate de la base « Novocaïne » n'était tensio-actif contre l'air que pour les concentrations au moins égales à 2,5 %. Ici la diminution de la tension interfaciale est encore sensible à la concentration de 0,125 %. Il se produit donc un renforcement de l'activité de surface des solutions aqueuses de citrate.

Il ne semble pas possible de ramener l'abaissement considérable de la tension interfaciale, que nous venons de constater, à une décomposition chimique du citrate en solution aqueuse, celle-ci ne pouvant être notable après un contact aussi court avec l'huile. Au contraire nous avons envisagé la possibilité d'une telle décomposition pour expliquer les fortes chutes de tension superficielles.

3° Gluconate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

Les baisses des tensions interfaciales des solutions de gluconate de la base « Novocaïne » sont les plus faibles de toutes celles que nous ayons obtenues. Par rapport aux tensions interfaciales eau-huile d'olive, nous observons, à la concentration de 1 %, des chutes de 2,4 dynes après 0 minute, 2,5 dynes après 20 minutes et 3,6 dynes après 2 heures. Après 2 heures le gluconate apparaît donc comme notre sel le moins actif à l'interface contre l'huile. Le temps exerce une influence presque identique pour toutes les concentrations pendant la durée de nos expériences. Comme pour le citrate l'abaissement maximum se produit entre 20 et 120 minutes.

4° Isobutyrate de *p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol*

L'isobutyrate de la base « Novocaïne » est un sel dont les solutions ont des tensions superficielles presque insensibles à l'influence du temps. Il n'en est pas ainsi pour les tensions interfaciales dont les baisses sont relativement très fortes pendant les 20 premières minutes. A la concentration de 5 % la tension interfaciale eau-huile d'olive passe seulement de 19,8 dynes à 17,8 dynes, mais à la concentration de 1 % la chute est de 4,2 dynes pendant les 20 premières minutes, la tension interfaciale passant de 14,4 dynes à 8,2 dynes. La baisse de la tension interfaciale reste même sensible aux plus faibles dilutions, avec 1,9 dyne à 0,0078125 % ou 1/128 %.

L'intensité de cette variation diminue considérablement après les premières mesures, puisque la tension interfaciale, à la concentration de 1 %, s'inscrit après 2 heures à 5 dynes. Compte tenu de la baisse normale eau distillée-huile d'olive pendant les 100 dernières minutes, la baisse due à la présence de l'isobutyrate est donc de 2 dynes.

5° Benzoate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

L'influence du vieillissement sur les tensions superficielles des solutions de benzoate de la base « Novocaïne » est faible, alors que les chutes des tensions interfaciales sont très nettes. Dès les premières 20 minutes la tension interfaciale n'est plus mesurable aux concentrations supérieures à 1 % par suite de sa très forte diminution. En retranchant des chiffres obtenus les 2 dynes dont baisse la tension interfaciale eau-huile d'olive pendant les 20 premières minutes, les chutes de la tension interfaciale pour les solutions de benzoate sont de 3,6 et 3,8 dynes entre 1 % et 0,25 % et de 4,1 à 4,6 dynes entre 0,125 % et 0,0078125 %.

Les mesures après 2 heures ne commencent à être possibles que pour les concentrations les plus basses.

6° Phénylacétate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

De même que son homologue inférieur, le phénylacétate de la base « Novocaïne » a des solutions dont les activités de surface sont plus sensibles à l'influence du temps aux interfaces que contre l'air.

La forme des courbes obtenues avec les valeurs des tensions interfaciales, après 0,20 et 120 minutes, est assez voisine de celle constatée pour le benzoate. En tenant compte de la chute de 19,8 à 17,8 dynes de la tension interfaciale eau-huile d'olive, le maximum de la diminution, due à la présence du phénylacétate, de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, est de 5,8 dynes entre les concentrations 0,08125 % ou 1/32 % et 0,0078125 % pour les 20 premières minutes. Les minima se situent pour les concentrations 0,5 % et 0,25 % avec des baisses de 2,9 et 3 dynes.

7° Phénylpropionate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

La baisse des tensions interfaciales, sous l'influence du temps, est beaucoup moins forte que pour les deux sels précédents. De plus l'amplitude de cette baisse est sensiblement identique à toutes les dilutions. Il peut être intéressant de rapprocher cette diminution relativement faible de la tension interfaciale des phénomènes que nous constatons avec les tensions superficielles. Pour celles-ci la chute de tension ne commençait qu'après 48 heures pour les concentrations élevées. Aux concentrations analogues à celles étudiées à propos des tensions interfaciales il se produisait une véritable augmentation de la tension superficielle, pouvant atteindre 0,6 dyne, suivie, après 48 heures, d'une chute assez faible de cette nouvelle tension.

8° Phénylbutyrate de *p.* aminobenzoyldiéthylaminoéthanol

Le plus actif de nos sels contre l'air, le phénylbutyrate de la base « Novocaïne », est aussi le plus actif à l'interface contre l'huile d'olive. Mais cette tensio-activité est, relativement aux autres sels, beaucoup plus considérable après 0 minute qu'après 20 minutes. Si nous comparons ces baisses de tensions interfaciales à celles des solutions de benzoate, nous trouvons à la concentration de 0,03125 % ou 1/32 %, une chute au temps « 0 » de 2,3 dynes pour le phénylbutyrate et de 1,8 dyne pour le benzoate. Après 20 minutes ces abaisséments sont devenus égaux à 6,6 dynes pour le phénylbutyrate et à 6 dynes pour le benzoate. Par contre la chute de la tension interfaciale se poursuit nettement avec 4 dynes pour le phénylbutyrate pendant les 100 dernières minutes des expériences. Dans les mêmes conditions elle n'était que de 2 dynes pour le benzoate.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS ET CONCLUSIONS

Pour pouvoir comparer plus facilement ces résultats, nous avons établis deux séries de courbes, qui comprennent : d'une part les mesures de tensions interfaciales faites pour tous nos sels après 20 minutes de vieillissement, d'autre part les mêmes mesures faites après 2 heures. En rapprochant ces courbes de celles des tensions interfaciales après 0 minute nous pouvons faire les remarques suivantes :

1° Les chlorhydrate, citrate et gluconate sont toujours les trois sels les moins tensio-actifs, mais les résultats, très voisins au temps « 0 », se différencient les uns des autres à mesure que les solutions vieillissent.

Le gluconate devient le sel le moins tensio-actif après 2 heures. Le chlorhydrate, d'abord compris entre le citrate moins tensio-actif et le gluconate plus tensio-actif, voit sa tension interfaciale baisser progressivement avec le temps et devient nettement plus tensio-actif, que le gluconate. Mais le fait remarquable réside dans la baisse importante de la tension interfaciale présentée par les solutions de citrate entre 20 minutes et 2 heures. Les courbes correspondantes, qui étaient les plus voisines des asymptotes après 0 et 20 minutes, s'en éloignent nettement plus que celles du gluconate et du chlorhydrate.

2° L'isobutyrate reste compris entre les trois premiers sels et ceux du groupe aromatique, tout en se rapprochant de ces derniers au cours du vieillissement. De même que pour les tensions superficielles, les courbes, obtenues avec ce sel, se caractérisent par leur régularité.

3° Le groupe des sels à acide aromatique est toujours très tensio-

actif, conservant son homogénéité. Le phénylbutyrate est encore le plus tensio-actif, alors que les trois autres sels présentent des propriétés très voisines, leurs courbes se chevauchant plus ou moins.

Le phénylpropionate et, dans une mesure moindre, le phénylbutyrate subissent une baisse relativement faible de la tension interfaciale sous l'influence du temps. Les tensions interfaciales de solutions d'isobutyrate deviennent presque identiques à celles des solutions de phénylpropionate.

Si nous comparons maintenant les résultats ainsi trouvés à ceux que nous avons au cours de l'étude des tensions superficielle contre l'air, nous sommes amenés aux remarques suivantes :

1° L'activité des solutions des sels du premier groupe, faible contre l'air, est très augmentée à l'interface contre l'huile d'olive. Le phénomène est surtout sensible pour le chlorhydrate, dont les solutions ne présentaient aucune tensio-activité contre l'air et restaient insensibles aux augmentations des concentrations ou au vieillissement.

2° Dans le groupe des sels des acides à noyau benzénique, il faut noter que les tensions interfaciales des solutions de phénylbutyrate restent beaucoup plus voisines de celles des solutions des autres sels homologues, que les tensions superficielles ne l'étaient. L'homogénéité du groupe est donc plus grande contre l'huile, que contre l'air.

3° Enfin il est particulièrement intéressant d'insister sur les rapports que nous avons pu établir entre les activités anesthésiques et les tensions interfaciales de nos solutions des sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Ces rapports vont se montrer plus étroits, que ceux constatés avec les tensions superficielles.

Ce résultat est dû à un double phénomène : d'une part l'activité contre l'huile des sels du premier groupe qui étaient extrêmement peu tensio-actifs contre l'air, d'autre part la diminution relative de la tensio-activité des sels aromatiques contre huile, diminution rendue encore plus sensible par le vieillissement.

En effet, pour une concentration de 1%, nous trouvons au temps « 0 » les tensions interfaciales suivantes : citrate 17,8 - gluconate, 17,4 - chlorhydrate, 17,6 - phénylpropionate, 12,3 dynes. Ces chiffres correspondent à des abaisséments de la tension interfaciale égaux à : 2,2 pour le citrate, 2,4 pour le gluconate, 2,2 pour le chlorhydrate 7,5 pour le phénylpropionate. En prenant la baisse du chlorhydrate comme égale à l'unité, et en lui comparant ces résultats, nous obtenons la série suivante : citrate 0,9 - Gluconate 1,1 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 3,4.

Ce même calcul, effectué sur les abaisséments de la tension interfaciale mesurés après 20 minutes de conservation, nous conduit

à l'ordre suivant : Citrate 0,54 - Gluconate 0,56 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2,25.

Enfin les solutions à 0,25 %, étudiées après 2 heures, nous donnent de la même façon la série suivante : Citrate 1,36 - Gluconate 0,42 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2,16.

Or, il est curieux de constater que les rapports, ainsi calculés, permettent de ranger nos sels suivant l'ordre trouvé par J. RÉGNIER et ses élèves en étudiant leurs activités anesthésiques. Rappelons, en effet, que si l'on prend comme unité l'activité du chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, les principaux sels s'ordonnent comme suit :

Sur la cornée du lapin : Citrate 0,5 - Gluconate 0,5 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 9,3 ;

Sur le sciatique de la grenouille : Citrate 0,12 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 5 ;

Sur l'épinoche : Citrate 0,5 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2 ;

Sur les cellules des feuilles d'*Elodea Canadensis* : Citrate 0,63 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2.

Les théories de TRAUBE sur l'importance du rôle des interfaces dans les phénomènes de la narcose semblent donc trouver ici une confirmation. On peut, en outre, se demander si les baisses des tensions interfaciales constatées pour des concentrations de l'ordre de M^{-5} à M^{-4} ne facilitent pas la compréhension des phénomènes de la narcose. En effet les solutions anesthésiques injectées dans l'organisme sont extrêmement diluées par les différents liquides avec lesquels elles viennent en contact. Aux dilutions, ainsi obtenues, les mesures de tensions superficielles ne font ressortir généralement aucune activité de surface. Au contraire, il a été possible de montrer une certaine activité à l'interface contre l'huile d'olive, surtout après vieillissement, pour les plus fortes dilutions que nous ayons étudiées. Il semblerait donc qu'il existe plus de relations entre l'activité anesthésique et la tension interfaciale qu'entre l'activité anesthésique et la tension superficielle.

CHAPITRE IV.

Résultats obtenus dans les mesures des tensions superficielles des solutions aqueuses de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol après contact plus ou moins prolongé avec le verre.

Dans tous nos essais précédents nous n'avons pas tenu compte des phénomènes d'adsorption à l'interface liquide-solide. Nos solutions sont, en effet en contact permanent avec des parois de verre, aussi bien pendant leur préparation, que pendant leur conservation en ampoules ou leur passage dans des pipettes ou des seringues. D'après LECOMTE DU NOUY, ces phénomènes seraient très importants et susceptibles de modifier, dans de fortes proportions, les valeurs des tensions interfaciales, liquide-liquide.

Dans ce quatrième chapitre, nous étudions donc l'influence du contact de nos solutions avec des surfaces en verre, contact qui a pu être prolongé pendant plusieurs mois afin de déterminer quelles étaient les actions de la stérilisation et de la conservation. Nous avons essayé de montrer l'importance de cette adsorption par des mesures de la tension superficielle contre l'air.

A. — ESSAIS DES VERRES.

Avant de commencer cette étude il était indispensable de s'assurer de la qualité des verres employés, notamment de leur alcalinité. Il est évident que de mauvais verres, susceptibles de céder des produits alcalins à nos solutions, peuvent provoquer des phénomènes de décomposition chimique : tels que la libération partielle de la base « Novocaïne », beaucoup plus tensio-active que ses sels. De plus les variations possibles du p. H., dues à des modifications chimiques survenues pendant la stérilisation, pourraient être augmentées ou diminuées par l'alcalinisation produite par le verre des ampoules.

Nous avons donc effectué une série d'essais pour vérifier la qualité des verres neutres « Pyrex » que nous employons, et pour déterminer l'influence de la conservation et de la stérilisation sur la tension superficielle et le p. H. d'une eau bidistillée, conservée dans les mêmes conditions que nos solutions des sels de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

1^o Essais chimiques.

Nous avons vérifié la bonne qualité de nos verres en employant la méthode de LESURE (86) qui utilise pour le dosage de l'alcalinité une solution centinormale d'acide sulfurique en présence d'iodéosine et d'éther. Soixante ampoules, choisies au hasard dans notre lot, ont été remplies avec de l'eau bidistillée à l'aide d'une seringue, en suivant la technique que nous emploierons plus tard. Ces ampoules avaient préalablement subi le nettoyage classique au mélange sulfo-chromique, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un séchage par l'alcool-éther.

A) Les soixante ampoules ont été divisées en trois parties, l'une a été stérilisée par tyndallisation (3 chauffages d'une heure à 70°), la deuxième a été chauffée à 100° pendant 1 heure, la troisième a été stérilisée à l'autoclave pendant 20 minutes à 120°. Les dosages ont été effectués sur 40 cc. d'eau bidistillée prélevée sur chacun des trois lots.

Les résultats moyens de nos dosages, ramenés à 100 cc. d'eau, sont les suivants :

1,58 cc. d'acide sulfurique	$\frac{N}{100}$	, après tyndallisation
1,96 cc.	—	— passage à 100°
2,05 cc.	—	— passage à 120°.

Ces dosages sont faits après conservation des ampoules pendant 7 mois après la stérilisation. Nos ampoules sont donc en verre d'excellente qualité commerciale.

B) Un volume de billes de verre correspondant à celui que nous avons adopté pour nos essais a été mis en contact avec 200 cc. d'eau bidistillée. Les billes de verre et le récipient dans lequel se fait l'expérience sont en pyrex, le tout est préalablement lavé, suivant la méthode habituelle, par le mélange sulfo-chromique. Après 10 jours de contact à la température du laboratoire, aucune alcalinité n'a été cédée à l'eau, le virage étant obtenu avec moins d'une goutte de $S O_4 H^2 \frac{N}{100}$.

C) De la poudre de verre pyrex a subi un lavage très complet par l'acide sulfo-chromique, puis a été introduite dans une allonge en verre où elle a été lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient débarrassées de toute trace d'acide sulfurique, ce que nous vérifions par le chlorure de baryum. La poudre est alors lavée à l'alcool-éther, retirée de l'allonge avec les

précautions indispensables pour éviter les souillures par les poussières de l'atmosphère, et versée dans de grandes boîtes de Pétri où nous la conservons. La disparition totale des traces tensio-actives d'éther est assurée par passage dans une étuve à 100°.

Vingt grammes de cette poudre ont été versés dans 200 cc. d'eau distillée, contenus dans un vase en pyrex, et portés 20 minutes dans l'autoclave à 120°. Par la suite, le mélange à été agité chaque jour sans nouveau chauffage, et le dosage effectué le dixième jour. Il nous a fallu 3,60 cc. d'acide $\frac{N}{100}$ pour obtenir le virage avec 100 cc. d'eau.

Un dosage témoin effectué avec le même vase, mais sans poudre de verre, donne un chiffre de 0,27 cc. d'acide $\frac{N_1}{100}$. L'alcalinité due à la poudre de verre ressort donc à 2,73 cc., chiffre très faible si l'on songe à l'importance des surfaces de contact entre le verre et l'eau.

2° *Essais physiques.*

Nous donnons dans un tableau récapitulatif l'ensemble des résultats obtenus en mesurant la tension superficielle et le p H. de l'eau bidistillée, conservée dans les conditions exactes où nous opérerons avec nos solutions à étudier. Tous nos verres sont préalablement lavés avec les précautions d'usage et nous donnons les mesures témoins faites sur l'eau bidistillée, conservée dans le récipient émeri « Pyrex », que nous utilisons, habituellement à a cet effet. Les ampoules sont remplies à l'aide d'une seringue préalablement lavée à l'acide sulfo-chromique, et munie d'un embout et d'une aiguille passée dans la flamme d'un bec Bunsen.

Chacun des tableaux comprend trois lignes : le nombre de jours pendant lesquels dure l'expérience, les tensions superficielles trouvées par les mesures quotidiennes effectuées au tensiomètre, enfin les p H. pris avec les indicateurs de MICHAELIS.

Les essais ont été poursuivis pendant 8 jours, limite que nous n'avons pas dépassée pour nos mesures de tensions superficielles. Une seule expérience témoin a été faite avec de l'eau bidistillée conservée pendant 7 mois dans des ampoules en présence de poudre de verre.

TABLEAU N° 23

Essais des Verres.

Eau bidistillée : Tension superficielle à + 25° : 74,2 dynes.
— : p H. = 5,4.

Après conservation de 10 jours dans un flacon pyrex émeri, la tension superficielle était de 73,9 dynes et le p H. = 5,4.

1° Eau bidistillée conservée sans chauffage à la température de 20°.

Durée en jours :	1	2	3	4	5	6	8
Tensions superficiel. en dynes	74.2	74.1	74.1	74.1	74	74	74
p H.	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

2° Eau bidistillée conservée dans des ampoules tyndallisées
(3 chauffages d'une heure à 70°)

Durée en jours :	1	2	3	4	5	6	8
Tensions superficiel. en dynes	74.2	74.2	74.1	74.1	74.1	74.1	74.1
p H.	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

3° Eau bidistillée conservée dans des ampoules chauffées 1 heure
à 100°.

Durée en jours :	1	2	3	4	5	6	8
Tensions superficiel. en dynes	74.2	74.2	74.1	74.1	74	74	74
p H.	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

4° Eau bidistillée conservée dans des ampoules chauffées
20 minutes à 120°

Durée en jours :	1	2	3	4	5	6	8
Tensions superficiel. en dynes	74.1	74.1	74.1	74.1	74.1	74	74
p H.	5.4	5.4	5.4	5.4	5.5	5.5	5.5

5° Eau bidistillée conservée, sans chauffage, dans des falcons
pyrex en présence de billes de verre.

Durée en jours :	1	2	3	4	5	6	8
Tensions superficiel. en dynes	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2
p H.	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

6° Eau bidistillée conservée, sans chauffage, dans des flacons bouchés, en pyrex, en présence de poudre de verre.

Durée en jours :	1	2	3	4	5	6	8
Tensions superficielles en dynes	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2
p H.	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

7° Eau bidistillée conservée dans des ampoules en présence de poudre de verre après chauffage de 20 minutes à 120°

Conservation : 1 Jour 10 Jours 7 Mois.

Tensions superficielles : 74.1 74 73.9

p H. : 5.5 5.5 5.6

Conclusions.

La mesure directe de l'alcalinité nous avait montré l'excellente qualité de nos verres Pyrex durs. Nos expériences sur les tensions superficielles et les p H. confirment pleinement cette conclusion.

La tension superficielle a une légère tendance à baisser spontanément de 0,3 dyne en moyenne en 10 jours. Il n'apparaît pas que cette baisse soit plus forte après contact avec des billes ou de la poudre de verre. Le chauffage et même la conservation pendant 7 mois n'ont pas davantage d'influence.

Les p H. ne sont pas modifiés sensiblement. Les seules variations enregistrées sont de faibles alcalinisations, après passage à l'autoclave à 120°, se traduisant par une augmentation de 0,1 du p H. jusqu'à 10 jours et de 0,2 jusqu'à 7 mois de conservation.

Ces très légères modifications ne peuvent avoir d'influence sur nos mesures, qui sont d'ailleurs faites comparativement avec des solutions témoins placées dans des conditions identiques, mais sans billes ou poudre de verre.

**Mesures des tensions superficielles
des solutions aqueuses de certains sels
de P. Aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.
Influence de l'adsorption sur les surfaces de verre.**

Nous avons exposé les raisons qui nous conduisent à rechercher l'importance de l'adsorption sur les surfaces de verre par les variations possibles de la tension superficielle. Si le nombre des molécules adsorbées est suffisant pour diminuer la concentration de la masse de la solution, il est évident que la tension superficielle, à la surface libre de celle-ci, doit remonter sensiblement.

Pour augmenter les chances d'obtenir un résultat positif, il faut accroître dans des proportions assez considérables, la surface du verre en contact avec la solution. Nous y sommes parvenus de deux façons.

1° En introduisant dans la solution une certaine quantité de billes de verre, ce qui provoque seulement une augmentation limitée de cette surface, mais permet la connaissance exacte de la grandeur de cette augmentation.

2° En versant dans la solution de la poudre de verre, ce qui augmente dans des proportions énormes la surface de contact, sans que l'on puisse se faire une idée, même approximative, de cet accroissement.

Les sels choisis pour ces mesures sont les chlorhydrate, citrate, gluconate, isobutyrate phénylpropionate, phénylbutyrate de la base p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol. Nous opérons sur des solutions équivalentes en base à des solutions de Novocaïne à 5 o/o, 1 o/o, 0,25 o/o et 0,0625 o/o ou 1/16 o/o. Ces quatre dilutions sont préparées à partir d'une solution à 5 o/o avec toutes les précautions que nous avons décrites.

Exception faite pour les mesures avec de la poudre de verre sans agitation, qui sont obtenues dans les verres de montre où nous versons la poudre, il existe une grande différence entre notre mode opératoire et celui que nous avons employé pour nos mesures de tensions superficielles.

Nos solutions sont, en effet, mises en contact avec les billes ou la poudre de verre dans des récipients en Pyrex de grande taille et bouchant émeri, ou enfermée en ampoules scellées. Il est ensuite nécessaire de prélever une petite quantité de la partie médiane de ce liquide au moyen d'une pipette ou d'une seringue, pour la verser dans un verre de montre. Après un temps de repos, que nous avons fixé à 2 minutes, l'arrachement de l'anneau sera provoqué sur cette fraction de la solution, qui aura ainsi subi de grandes perturbations dans ses couches moléculaires orientées.

Si nous comparions ces nouveaux résultats, à ceux que nous avons obtenus précédemment pour la tension superficielle des solutions conservées au repos dans des verres de montre, nous arriverions à des conclusions erronées. Nous constaterions, en effet, une trop grande augmentation de la tension superficielle, les perturbations, dues à l'agitation et au prélèvement, venant accroître, de façon souvent considérable, l'effet de l'adsorption sur les surfaces de verre. Il faut donc opérer comparativement à une solution témoin, traitée de la même façon, mais sans poudre de verre. Ces résultats témoins seront joints dans tous nos tableaux, à ceux obtenus après contact avec le verre.

Des mesures seront effectuées aux temps : 0 minute, 20 minutes, 2 heures et ensuite chaque jour jusqu'à l'établissement de l'équilibre tensio-actif. Chacune de ces mesures nécessite le prélèvement d'une partie de la solution, en moyenne de 3 à 4 cc. Cette perte de liquide augmente d'autant la surface du verre par rapport au volume de la solution restant à son contact. Il nous faut donc prendre initialement un volume de solution assez important, pour que cette diminution ne modifie pas trop le rapport S/V.

Dans le cas de solutions stérilisées avec la poudre de verre, nous avons fait deux séries de mesures après 10 jours et après 7 mois de conservation.

1° Adsorption en présence de billes de verre.

Nos solutions sont mises dans des fioles coniques de 215 cc. bouchant émeri, en Pyrex. Nous y introduisons 80 cc. de solution et 150 billes de verre d'un diamètre de 6,5 centimètre, ce qui provoque un accroissement de 470 centimètres carrés de la surface en contact avec la solution. Dans ces conditions les billes s'étendent sur 3 centimètres et sont recouvertes par plus de 2 cms. de solution.

Toute notre verrerie a été nettoyée avec les précautions habituelles. Les prélèvements sont faits avec le moins d'agitation possible afin de ne pas mettre en liberté trop de molécules, éventuellement adsorbées sur les parois du verre, qui viendraient abaisser la tension superficielle de la solution.

Les mesures sont faites au tensiomètre aux intervalles de temps indiqués plus haut. Après la dernière mesure, la solution est agitée avec énergie, et un nouveau prélèvement est effectué. Une mesure faite au tensiomètre sur cette solution par repos de 2 minutes, devrait montrer une baisse de la tension superficielle si des molécules tensio-actives étaient remises en solution par l'agitation. Nous verrons que les modifications, ainsi obtenues, sont très fai-

bles. Tous ces résultats sont réunis dans des tableaux distincts pour chacun des sels étudiés. Nous rappelons à chaque tableau la tension superficielle et le p H. de l'eau bidistillée. La température du laboratoire s'est maintenue pendant la durée de ces expériences entre 16° et 21°.

Pour observer des variations possibles de la concentration en principes actifs après adsorption sur les verres, des dosages de la base p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol, ont été faits sur 2 cc. des solutions à 5 o/o de chacun de nos sels, les uns conservés sans billes de verre ; les autres en présence des billes.

Une mesure est faite à la pipette de DUCLAUX lorsque l'équilibre tensio actif est atteint. Le résultat obtenu est comparé au nombre de gouttes fourni par la solution témoin conservée sans perles de verre. Les résultats de ces mesures sont résumés pour tous les sels en un seul tableau.

TENSIONS SUPERFICIELLES DES SOLUTIONS DE CERTAINS SELS
DE P. AMINO BENZOYL-DIÉTHYLAMINOÉTHANOL CONSERVÉES
EN PRÉSENCE DE BILLES DE VERRE

TABLEAU N° 23

Résultats à la pipette de DUCLAUX

Eau bidistillée 100 gouttes — Tension superficielle : 74 dynes

				Titres des solutions			
				5 %	1 %	0.25 %	0.0625 %
<i>Chlorhydrate</i> (solutions âgées de 48 heures)	Nombre	Témoin		104.4	101	101	101
		Solution		102	101.5	100.5	100.5
	Tension	Témoin		73	73.3	73.3	73.3
		superfic.	Solution	73.2	73.2	73.7	73.7
<i>Citrate</i> (solutions âgées de 48 heures)	Nombre	Témoin		107	101	100.5	100
		Solution		106	101	100.5	100.5
	Tension	Témoin		70.2	73.3	73.7	74
		superfic.	Solution	70.9	73.3	73.7	73.7
<i>Gluconate</i> (solutions âgées de 48 heures)	Nombre	Témoin		116	102.5	100.5	100
		Solution		104	101.5	100.5	100
	Tension	Témoin		64.6	72	73.7	74
		superfic.	Solution	70.9	73.2	73.7	74
<i>Isobutyrate</i> (solutions âgées de 96 heures)	Nombre	Témoin		112.5	104	100	100
		Solution		110	103	100	100
	Tension	Témoin		66.3	71.2	74	74
		superfic.	Solution	67.1	71.8	74	74
<i>Phénylpropionate</i> (solutions âgées de 6 jours)	Nombre	Témoin		125	108.5	102.5	101
		Solution		126	110	102	100.5
	Tension	Témoin		60	68.6	72	73.3
		superfic.	Solution	59.5	67.4	72.5	73.7
<i>Phénylbutyrate</i> (solutions âgées de 4 jours)	Nombre	Témoin		142	119.5	107	102
		Solution		143	120	109	101
	Tension	Témoin		52.6	61.9	69.1	72.5
		superfic.	Solution	52.2	61.7	67.1	73.3

TABLEAU N° 24

Résultats au tensiomètre avec le chlorhydrate de *p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol*.

Eau bidistillée : Tensions superficielle 74 dynes — p H. 5,4

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après					
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	48 h. et agitation
5 %	Témoin	72.8	72.8	72.8	72.8	72.8	72.8
	Solution	72.8	73	73	73	73	72.9
1 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
	Solution	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
0,25 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
	Solution	73.6	73.6	73.6	73.7	73.7	73.6
0,0625 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
	Solution	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 %, correspondant à 1 Gr. de chlorhydrate ou à 0,0866 Gr. de base.

A 0 Minute : 0,0861 de base.

Après 48 heures : 1° sans billes de verre : 0,0861.

: 2° avec billes de verre : 0,0861.

TABLEAU N° 25

Résultats au tensiomètre avec le Citrate de *p. aminobenzol-diéthylaminoéthanol*.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes — p H. 5,4

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après					
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	48 h. et agitation
5 %	Témoin	69.4	69.1	69.5	69.6	69.6	69.6
	Solution	69.4	69.9	70.5	70.5	70.4	70
1 %	Témoin	72.4	71.5	71.6	71.6	71.6	71.6
	Solution	72.4	72.8	72.8	72.7	72.7	72.6
0,25 %	Témoin	73	72.9	72.9	72.9	72.9	72.9
	Solution	73	73.2	73.2	73.2	73.2	73.1
0,0625 %	Témoin	73.8	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5
	Solution	73.8	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,1283 de citrate ou à 0,0866 Gr. de base.

A 0 minute : 0,0849 Gr. de base.

Après 48 heures : 1° sans billes de verre : 0,0849.

: 2° avec billes de verre : 0,0826.

TABLEAU N° 26

Résultats au tensiomètre avec le gluconate de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : Tension superficielle 74 dynes p H. 5,4

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après					
		0 m.	20 m.	2 h	24 h.	48 h.	48 h. et agitation
5 %	Témoin	61.2	69.4	69.6	69.6	69.6	69.6
	Solution	61.2	72.4	72.4	72.4	72.4	72.3
1 %	Témoin	72.4	71.5	71.6	71.6	71.6	71.6
	Solution	72.4	72.8	72.8	72.7	72.7	72.6
0,25 %	Témoin	73	72.9	72.9	72.9	72.9	72.9
	Solution	73	73.2	73.2	73.2	73.2	73.1
0.0625 %	Témoin	73.8	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5
	Solution	73.8	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,0866 Gr. de base et à 0,07192 gr. d'acide gluconique.

A 0 minute : 0,0838 de base.

Après 48 heures : 1° sans billes de verre : 0,0838 de base.
: 2° avec billes de verre : 0,0838 de base.

TABLEAU N° 27

Résultats au tensiomètre avec l'isobutyrate de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes p H. 5,4

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après							
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h	72 h.	96 h.	96 h. et agit.
5 %	Témoin	66	65.8	66.1	66.6	66.9	67	66.9	66.9
	Solution	66	67.2	67.3	67.8	67.9	67.9	67.9	67.2
1 %	Témoin	71.5	71.7	71.9	72.4	72.2	72.2	72.3	72.3
	Solution	71.5	71.8	72	72.7	72.7	72.7	72.7	72.5
0,25 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7
	Solution	73.6	73.6	73.6	73.9	73.9	73.9	73.9	73.8
0,0625 %	Témoin	74	74	74	74	74	74	74	74
	Solution	74	74	74	74	74	74	74	74

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,1189 Gr. d'isobutyrate ou à 0,0866 Gr. de base.

Après 48 heures : 1° sans billes de verre : 0,0849 de base.
: 2° avec billes de verre : 0,0826 de base

TABLEAU N° 28

Résultats au tensiomètre avec le phénylpropionate de p. a.minobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : Tension superficielle : 74 dynes — p H. 5,4

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après								
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	3 j.	4 j.	5 j.	6 j. et agit.
5 %	Témoin	59.7	59.7	59.7	59.7	59.3	58.2	57.3	57.1	57.1
	Solution	59.7	60.1	59.9	59.9	59.5	59.2	58.9	58.8	56.5
1 %	Témoin	68.6	68.6	68.5	68.7	68.6	67.8	66.5	66.3	66.3
	Solution	68.6	68.6	68.6	68.7	68.5	68.3	68.3	68.1	65.4
0,25 %	Témoin	72.4	72.4	72.9	72.8	72.6	72	71.8	71.8	71.8
	Solution	72.4	72.7	72.9	72.9	72.8	72.5	72.4	72.4	71.8
0,0625 %	Témoin	73.2	73.2	73.2	73.2	73.1	73	73	73	73
	Solution	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.1	73.1	73.1	73.1

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,14165 de phénylpropionate ou à 0,0866 Gr. de base.

A 0 minute : 0,0873 Gr. de base.

Après 48 heures : 1° sans billes de verre : 0,0873 de base.

: 2° avec billes de verre : 0,0873 de base.

TABLEAU N° 29

Résultats au tensiomètre avec le phénylbutyrate de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

Eau bidistillée : Tension superficielle 74 dynes — p H. 5,4

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après								
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	3 j.	4 j.	4 j. et agit.	
5 %	Témoin	50.4	49.5	49.2	48.3	48	48	48	48	
	Solution	50.4	49.9	49.8	50.2	50.4	50.8	50.9	48.1	
1 %	Témoin	61.8	61	60.1	58.7	58.3	58.2	58.2	58.2	
	Solution	61.8	61.8	61.7	61.4	61.2	61.2	61.2	59.2	
0,25 %	Témoin	69.3	69.1	68.9	68.8	69	69	69	69	
	Solution	69.4	69.2	68.9	69.2	69.4	69.8	69.8	69.7	
0,0625 %	Témoin	73	73	73	72.9	72.8	72.8	72.8	72.8	
	Solution	73	73	73.3	73.7	73.9	73.6	73.6	73	

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,14678 Gr. de phénylbutyrate ou à 0,0866 Gr. de base.

A 0 minute : 0,0873 Gr. de base.

Après 48 heures : 1° sans billes de verre : 0,0873 Gr. de base.

: 2° avec billes de verre : 0,0838 Gr. de base.

Discussion des résultats. — Du tableau obtenu avec la pipette de DUCLAUX, nous pouvons déduire que l'adsorption des molécules tensio-actives sur les parois de verre est très faible. Les différences observées à l'équilibre tensio-actif entre les solutions et leurs témoins sont de l'ordre d'une à deux gouttes, pour les solutions à 5 % de citrate, de chlorydrate et d'isobutyrate. Cette différence n'existe pas avec les deux sels d'acides à noyau benzénique ? La seule variation importante, 12 gouttes, s'observe avec les solutions à 5 % de Gluconate, mais il est difficile de tirer des conclusions de ce fait isolé, obtenu avec un sel dont les solutions présentent des irrégularités considérables.

Ces conclusions sont entièrement confirmées par les mesures faites au tensiomètre. L'augmentation de la tension superficielle ne dépasse pas, avec les solutions à 5 %, 0,2 dyne pour le chlorydrate; 1 dyne pour le citrate, 3,8 dynes pour le gluconate, 1,4 dyne pour l'isobutyrate, 1,7 dyne pour le phénylpropionate et 2,9 dynes pour le phénylbutyrate. La différence de 2,8 dynes, des solutions de gluconate est comparativement moins importante que la différence du nombre de gouttes trouvée à la pipette.

L'agitation diminue les différences observées entre les tensions superficielles des solutions expérimentées et celles des solutions témoins. Seul le phénylpropionate ne suit pas cette règle, la tension superficielle obtenue après agitation étant plus basse que celle du témoin.

Les dosages de la base « Novocaïne » par la méthode volumétrique, ont été effectués avec tous nos sels après 48 heures. Des diminutions très faibles dans les teneurs des solutions de citrate, d'isobutyrate et de phénylpropionate ont pu être observées, mais elles correspondent presque à la limite des erreurs expérimentales.

De toute façon, la très faible amplitude des variations comparée à l'augmentation considérable des surfaces de contact, semble infirmer partiellement les vues de LECOMTE DU NOUY sur l'importance des phénomènes d'adsorption moléculaire sur les surfaces solides.

2° Adsorption en présence de poudre de verre

Une nouvelle preuve de nos observations précédentes va nous être apportée par l'étude de l'adsorption moléculaire d'une solution sur la surface pratiquement infinie, que nous fournit un certain volume de poudre de verre. Dans ces conditions cette adsorption devrait être presque totale, si elle se produisait avec intensité ; et la tension superficielle de nos solutions des sels de la base « Novocaïne » deviendrait voisine de celle de l'eau distillée après contact suffisant avec la poudre de verre.

Nous avons insisté sur les précautions indispensables à prendre, pour avoir une poudre de verre exempte d'impuretés tensio-actives, ne cédant pas de matières alcalines à nos solutions.

Nos premiers essais ont été faits dans les verres de montre même où nous conservons nos solutions. Il nous suffisait de verser dans le liquide (3 cc.) 0,30 gramme environ de poudre, prélevée dans le stock que nous avons préparé au moyen d'un support métallique passé dans la flamme d'un bec Bunsen. Les mesures au tensiomètre sont faites aux intervalles habituels, et prolongées pendant 48 heures. Nous effectuons des mesures comparatives sur des solutions témoins, qui nous ont donné des valeurs de tensions superficielles égales, à $1/10^e$ de dyne près, à celles déjà trouvées. Ces mesures sont résumées dans un premier tableau pour chacun de nos sels. Tous ces premiers essais sont faits sans aucune agitation.

Une deuxième série d'essais a été faite en agitant la poudre de verre avec la solution mise à son contact. Nous introduisons un volume important de solution dans un vase, bouchant émeri, en pyrex (80 cc.) avec 8 grammes de poudre de verre. Après dosage immédiat, les récipients sont portés à l'agitateur mécanique pendant deux heures, avec arrêt pour prélèvement 20 minutes après le début de l'agitation. Deux autres mesures de contrôle sont effectuées après 24 et 48 heures sans nouvelle agitation. Les prélèvements sont faits au milieu de la masse de la solution au moyen d'une pipette ; le liquide prélevé est versé dans des verres de montre et laissé au repos pendant 2 minutes avant que l'arrachement de l'anneau soit provoqué.

Il est souvent difficile d'éviter le passage dans la pipette de quelques grains de poudre de verre, que l'on peut retrouver à la surface de la solution pendant les mesures. Une filtration ne peut être envisagée car le simple contact avec du papier filtre suffit pour provoquer une chute considérable de la tension superficielle des solutions aqueuses. D'après L. JENDRASSIK (71), il suffirait d'effleurer la surface de l'eau pour provoquer une chute de tension superficielle facilement décelable au tensiomètre. Par contre cette action passerait inaperçue au stalagmomètre dans la plupart des cas. L'auteur étudie les sels de la base « Novocaïne », pour qui la chute est en moyenne de 5 dynes, ainsi que d'autres sels d'alcaloïdes. Il estime que ce phénomène ne serait pas dû au passage d'un élément tensio-actif du papier dans la solution, ou à l'adsorption par le papier d'une substance permettant l'abaissement de la tension superficielle, mais à des phénomènes capillaires inconnus.

Heureusement la présence de quelques grains de verre ne cause aucune modification de la valeur de la tension superficielle ainsi qu'il résulte de nombreuses expériences que nous avons entreprises avec de l'eau bidistillée ou des solutions témoins des sels de la base « Novocaïne ».

Un deuxième tableau, accolé au premier, renferme pour chacun de nos sels l'ensemble de ces résultats, et ceux de leur témoin.

Toutes ces expériences ne peuvent être poursuivies pendant très longtemps, nos solutions n'étant pas stériles. Aussi dans une troisième série d'essais, nous avons étudié l'influence du vieillissement prolongé sur les tensions superficielles de nos solutions de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol en les plaçant, en présence de poudre de verre, dans des ampoules en verre pyrex parfaitement nettoyées.

Nous avons stérilisé nos ampoules de trois manières différentes :

1° tyndallisation (trois chauffages d'une heure à 70°) ;

2° chauffage d'une heure à 100° ;

3° passage de 20 minutes à l'autoclave à 120°.

D'autres ampoules, non chauffées, sont conservées à la température du laboratoire pendant 10 jours. C'est après ce délai que nous effectuons nos premières mesures de tensions superficielles et que nous contrôlons la stabilité de nos solutions par des mesures de p H. Ces deux séries d'expériences sont renouvelées sur les ampoules stérilisées après 7 mois de conservation.

Comme nous l'avions indiqué, le remplissage des ampoules et le prélèvement du liquide sont faits à l'aide d'une seringue parfaitement propre et d'une aiguille passée à la flamme avec son embout. Le remplissage des ampoules par la poudre de verre n'est pas une chose facile à cause des précautions de propreté qu'il faut suivre. Nous en introduisons une quantité, approximativement 10 fois inférieure à celle du liquide, par petites portions en plongeant l'extrémité ouverte de nos ampoules dans la masse de notre poudre, et en faisant glisser la poudre, ainsi introduite, par une secousse verticale. Le bord de l'ampoule est évidemment passé dans la flamme d'un bec Bunsen avant d'être plongé dans la poudre de verre. Il est prudent de donner la secousse verticale loin de la poudre en réserve, afin que les particules, collées sur les bords extérieurs de l'ampoule, ne retombent pas dans la masse.

De même que pour les essais avec les billes de verre, des dosages de la base « Novocaïne » par la méthode volumétrique d'ABDILGAARD et SCHOU sont entrepris sur les solutions à 5 %, afin de montrer les éventuels appauvrissements des solutions en principes actifs. Nous en faisons sur les témoins, sur les solutions contenues dans des verres de montre sans agitation, sur les solutions renfermées dans les récipients pyrex avec agitation et enfin sur les ampoules conservées pendant 7 mois.

Tous ces résultats sont réunis dans les tableaux suivants :

TENSIONS SUPERFICIELLES DES SOLUTIONS DE CERTAINS SELS
DE P. AMINO BENZOYL-DIÉTHYLAMINOÉTHANOL CONSERVÉES
EN PRÉSENCE DE POUDRE DE VERRE

TABLEAU N° 30

Résultats au tensiomètre avec le Chlorhydrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

A) Sans agitation — B) Avec agitation — C) Avec conservation
en ampoules.

		Tensions superficielles en dynes après				
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
A) Essais sans agitation	5 %	Témoin	72.8	72.8	72.8	72.7
		Solution	72.8	72.8	72.8	72.8
	1 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.5
		Solution	73.6	73.6	73.6	73.6
	0,25 %	Témoin	73.6	73.6	73.7	73.7
		Solution	73.7	73.7	73.7	73.6
	0,0625 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6
		Solution	73.8	73.8	73.8	73.7

		Tensions superficielles en dynes après				
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
B) Essais avec agitation	5 %	Témoin	72.8	72.8	72.8	72.8
		Solution	72.8	72.8	72.8	72.8
	1 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6
		Solution	73.6	73.6	73.6	73.6
	0,25 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6
		Solution	73.6	73.6	73.6	73.6
	0,0625 %	Témoin	73.5	73.6	73.6	73.5
		Solution	73.8	73.8	73.8	73.7

			Ampoules portées à la température de							
			20°		70°		100°		120°	
Concentrations	Conservation		Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.
5 %	10 jours		72.8	5.6	73	5.1	72.9	5.1	73	4.9
	7 mois				72.8	5.1	72.8	5	72.7	4.9
	10 jours		73.7	5.4	73.8	5.2	73.7	5.2	73.8	5
	7 mois				73.6	5.2	73.6	5.2	73.6	5
0,25 %	10 jours		73.8	5.4	73.8	5.4	73.8	5.4	73.9	5.3
	7 mois				73.8	5.4	72.8	5.4	73.8	5.2
0,0625 %	10 jours		74	5.4	73.9	5.4	73.8	5.4	73.9	5.3
	7 mois				73.8	5.4	73.8	5.4	73.8	5.3

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,1 Gr. de sel ou à 0,0866 Gr. de base.

sur le témoin : 0,0861 Gr. de base

sur la solution sans agitation : 0,0861 Gr. —

sur la solution avec agitation : 0,0861 Gr. —

sur la solution stérilisée et conservée 7 mois : 0,0861 Gr. —

TABLEAUX N° 31

Résultats au tensiomètre avec le citrate de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol

A) sans agitation — B) avec agitation. C avec conservation en ampoules.

Concentrations	Tensions superficielles en dynes après				
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	Témoin	69.4	69.4	67.8	62.2
	Solution	69.4	69	69	64.2
1 %	Témoin	73	72.8	71.8	68.9
	Solution	73	73	72.8	70
0.25 %	Témoin	73.6	73.6	73.4	72.8
	Solution	73.6	73.6	73.6	73
0,0625 %	Témoin	74	74	73.9	73.5
	Solution	74	74	74	73.8

Concentrations	Tensions superficielles en dynes après				
	0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	Témoin	69.4	69.1	69.5	69.6
	Solution	69.4	70	70.7	70.3
1 %	Témoin	73	72.8	73	73
	Solution	73	73	73.4	73.2
0,25 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.6
	Solution	73.6	73.9	74	74
0,0625 %	Témoin	74	74	73.9	73.7
	Solution	74	74	74	74

		Ampoules portées à la température de							
		20°		70°		100°		120°	
Concentrations	Conservation	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.
5 %	10 jours	69.8	5.5	68	5.2	68.9	5.2	68.4	5.1
	7 mois			68.1	4.8	68.5	4.8	68.9	4.7
1 %	10 jours	73	5.4	73	5.3	73.2	5.3	73.2	5.2
	7 mois			73	5	72.9	5	72.9	4.8
0,25 %	10 jours	73.6	5.4	73.6	5.4	73.6	5.3	73.8	5.3
	7 mois			73.5	5.3	73.6	5.2	73.6	5.1
0,0625 %	10 jours	74	5.4	74	5.4	74	5.4	73.9	5.4
	7 mois			74	5.4	74	5.3	74	5.3

Dosages : Sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,1283 Gr. citrate ou à 0,0866 Gr. de base.

sur le témoin : 0,0873 Gr. de base

sur la solution sans agitation : 0,0873 Gr. —

sur la solution avec agitation : 0,0873 Gr. —

sur la solution stérilisée et conservée 7 mois : 0,0861 Gr. —

C) Essais avec conservation en ampoules

TABLEAUX N° 32

Résultats au tensiomètre avec le Cluconate de p. aminobenzoyl-diéthylaminéthanol.

A) Sans agitation — B) Avec agitation — C) Avec conservation en ampoules.

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après					
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	
A) Essais sans agitation	5 %	Témoin	61.2	58	57.3	55.1	54.2
		Solution	61.2	66	64.2	62	61.8
	1 %	Témoin	72.4	71.4	70.4	68.6	68.3
		Solution	72.6	73.3	73	72.5	72.2
	0,25 %	Témoin	73	72.9	72.9	72.3	72
		Solution	73	73.7	73.5	73.1	73.3
	0,0625 %	Témoin	73.8	73.8	73.8	73.6	73.6
		Solution	73.8	74	73.8	73.8	73.8

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après					
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h	48 h.	
B) Essais avec agitation	5 %	Témoin	61.2	69.4	69.6	69.6	69.5
		Solution	61.2	72.9	72.7	72.8	72.8
	1 %	Témoin	72.4	71.5	71.6	71.6	71.6
		Solution	72.6	73.5	72.7	73	72.6
	0,25 %	Témoin	73	72.9	72.9	72.9	72.9
		Solution	73	73.8	73.8	73.8	73.8
	0,0625 %	Témoin	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8
		Solution	73.8	74	73.9	73.9	73.9

		Ampoules portées à la température de							
		20°		70°		100°		120°	
Concentrations	Conservations	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.
5 %	10 jours	68.8	5.6	69	5	72.2	5	72.4	4.9
	7 mois			73.2	4.8	73.2	4.8	73	4.6
1 %	10 jours	72.5	5.4	72.4	5.2	72.4	5.1	73	5.1
	7 mois			73.5	5	73.5	5	73.5	4.9
0,25 %	10 jours	73.2	5.4	73.4	5.3	73	5.3	73.6	5.3
	7 mois			74	5.3	73.9	5.3	73.9	5.3
0,0625 %	10 jours	73.5	5.4	73.9	5.4	73.8	5.4	73.8	5.4
	7 mois			74	5.5	74	5.5	74	5.5

Dosages : Sur 2 cc. de solution à 25 % correspondant à 0,07192 Gr. d'acide gluconique et à 0,0866 Gr. de base.

sur le témoin : 0,0861 Gr. de base

sur la solution sans agitation : 0,0861 Gr. —

sur la solution avec agitation : 0,0868 Gr. —

sur la solution stérilisée et conservée 7 mois : 0,0838 Gr. —

TABLEAUX N° 33

Résultats au tensiomètre avec l'isobutyrate de P. Aminobenzoyl-Diéthylaminoéthanol

A) Sans agitation — B) Avec Agitation — C) Essais avec conservation en ampoules.

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après				
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	Témoin	66	66	65	65.3	65.3
	Solution	66	66.2	65.4	65.4	65.4
1 %	Témoin	71.5	71.4	70.9	71.2	71.3
	Solution	71.5	71.5	70.9	70.8	70.8
0,25 %	Témoin	73.6	73.5	73.6	73.9	73.9
	Solution	73.7	73.6	73.4	73.5	73.4
0,0625 %	Témoin	74	74	74	74	74
	Solution	74	74	74	74	74

Concentrations		Tensions superficielles en dynes après				
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 %	Témoin	66	65.8	66.1	66.6	66.9
	Solution	63	63.5	63.2	63.6	63.8
1 %	Témoin	71.5	71.7	71.9	72.4	72.2
	Solution	71.5	68	67.5	68.5	68.9
0,25 %	Témoin	73.6	73.6	73.6	73.7	73.7
	Solution	73.6	73	72.7	72.8	74
0,0625 %	Témoin	74	74	74	74	74
	Solution	74	74	73.8	73.9	74

Concentrations		Ampoules portées à la température de							
		20°		70°		100°		120°	
	Conservation	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.
5 %	10 jours	68	6.2	67.2	5.6	65.8	5.5	63	5.5
	7 mois			67.4	5.6	66.1	5.5	65.4	5.5
1 %	10 jours	71.9	6	71.9	5.5	71.7	5.4	70.4	5.5
	7 mois			72.3	5.5	72	5.5	71	5.5
0,25 %	10 jours	73.8	5.7	74	5.4	73.9	5.4	73.4	5.5
	7 mois			73.9	5.4	73.9	5.4	73.6	5.5
0,0625 %	10 jours	74	5.5	74	5.4	74	5.4	74	5.4
	7 mois			74	5.4	74	5.4	74	5.4

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,1189 gr. d'isobutyrate ou à 0,0866 gr. de base

sur le témoin	: 0,0886 gr. de base
sur la solution sans agitation	: 0,0861 gr. »
sur la solution avec agitation	: 0,0861 gr. »
sur la solution stérilisée et conservée 7 mois	: 0,0838 gr. »

C) Essais avec conservation en ampoules

TABLEAUX N° 34

*Résultats au tensiomètre avec le phénylpropionate de p. aminoben-
zoyl-diéthylaminoéthanol*

(A sans agitation — B) avec agitation — C) avec conservation
en ampoules.

			Tensions superficielles en dynes après				
Concentrations			0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
A) Essais sans agitation	5 ‰	Témoin	59.7	59.7	59.5	59.3	58.9
		Solution	59.7	59.7	59.8	58.3	58
	1 ‰	Témoin	68.6	68.3	67.2	67.6	68.3
		Solution	68.5	68.3	67.5	67	66.2
	0,25 ‰	Témoin	72.4	72.2	73.1	73	72.9
		Solution	72.4	72.2	72	71.8	71.5
	0,0625 ‰	Témoin	73.2	73.4	73.9	73.4	73.4
		Solution	73.2	73.6	73.6	73.4	73.3

		Tensions superficielles en dynes après					
		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.	
B) Essais avec agitation	5 ‰	Témoin	59.7	59.7	59.7	59.7	59.3
		Solution	59.7	58.9	58.3	58	57.9
	1 ‰	Témoin	68.6	68.6	68.5	68.7	68.6
		Solution	68.5	67.7	67.5	68.7	68.9
	0,25 ‰	Témoin	72.4	72.4	72.9	72.8	72.6
		Solution	72.4	72	72	72.8	72.8
	0,0625 ‰	Témoin	73.2	73.2	73.2	73.2	73.1
		Solution	73.2	73.2	73	73.2	73.3

		Ampoules portées à la température de							
		20°		10°		100°		120°	
Concentrations	Conservations	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.
5 %	10 jours	57.7	5.9	56	5.2	56.2	5.3	54	5.2
	7 mois			56.3	5.4	56.7	5.5	54.4	5.4
1 %	10 jours	66.7	5.6	65.3	5.2	65.9	5.5	63.2	5.2
	7 mois			65.4	5.4	66.3	5.7	64.6	5.3
0,25 %	10 jours	72	5.4	72.5	5.3	72	5.4	70.8	5.3
	7 mois			72.5	5.5	72.5	5.5	72	5.5
0,0625 %	10 jours	72.9	5.4	73.2	5.4	72.4	5.4	72.9	5.4
	7 mois			73.2	5.5	73.2	5.5	72.9	5.6

Dosages : sur 2 cc. de solution à 5 % correspondant à 0,14165 Gr. de phénylpropionate ou à 0,0866 Gr. de base.
 Sur le témoin : 0,0873 Gr. de base
 Sur la solution sans agitation : 0,0873 Gr. »
 Sur la solution sans agitation : 0,0873 Gr. »
 Sur la solution stérilisée et conservée 7 mois : 0,0873 Gr. »

C) Essais avec conservation en ampoules

TABLEAUX N° 35

*Résultats au tensiomètre avec le Phénylbutyrate de
aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol*

A) sans agitation — B) avec agitation — C) avec conservation
en ampoules,

A) Essais sans agitation

		Tensions superficielles en dynes après				
Concentrations		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 % Témoin		52	49.5	49.2	48.3	48
	Solution	52	51.7	51.5	50.2	50.1
1 % Témoin		61.8	61	60.1	58.5	58.2
	Solution	61.8	60.9	60.5	59.3	59
0,25 % Témoin		69.3	69.2	67.9	67	67
	Solution	69.3	68.2	68	67.2	67
0,062 % Témoin		73	73.2	73.3	72.4	72.5
	Solution	73	73	73.1	73	73

A) Essais avec agitation

		Tensions superficielles en dynes après				
Concentrations		0 m.	20 m.	2 h.	24 h.	48 h.
5 % Témoin		52	50.1	49.7	48.9	48.6
	Solution	52	52	52.3	52.2	52
1 % Témoin		61.8	61.5	61	59.9	59.6
	Solution	61.8	61.5	61.4	60.2	60
0,25 % Témoin		69.3	68.8	68.3	68	67.5
	Solution	69.3	68.8	68.5	68.2	67.8
0,0625 % Témoin		73	73.4	73.4	72.9	72.9
	Solution	73	73.4	73.5	73.4	73.4

C) Essais avec conservation en ampoules

		Ampoules portées à la température de							
		20°		70°		100°		120°	
Concentrations	Conservation	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.	Tens. Sup.	p H.
5 %	10 jours	51	6	50.5	5.9	49.2	5.9	49	5.9
	7 mois			50.7	6.1	49.9	6.1	49	6.1
1 %	10 jours	59.2	5.8	58.6	5.6	58.3	5.6	58	5.6
	7 mois			58.6	5.8	58.6	5.8	58.1	5.8
0,35 %	10 jours	68	5.5	67.5	5.4	67.3	5.4	66.7	5.5
	7 mois			67.9	5.6	67.7	5.6	67.2	5.6
0,0625 %	10 jours	72.6	5.4	72.7	5.4	72.6	5.3	72.7	5.3
	7 mois			72.6	5.4	72.6	5.4	72.8	5.4

Dosages : Sur 2 cc. solution à 5 % correspondant à 0,14678 Gr. de phénylbutyrate ou à 0,0866 Gr. de base.
 sur le témoin : 0,0873 Gr. de base
 sur la solution sans agitation : 0,0849 Gr. —
 sur la solution avec agitation : 0,0849 Gr.
 sur la solution stérilisée et conservée 7 mois : 0,0803 Gr.

Discussion des résultats

1° Ces nouvelles expériences confirment le peu d'importance de l'adsorption sur le verre, ce que nous avons mise en évidence précédemment.

Les résultats obtenus sans agitation montrent que pour les chlorhydrate, citrate, gluconate et, presque toujours, pour le phénylbutyrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, les solutions additionnées de poudre de verre présentent une tension superficielle égale ou supérieure à celle des solutions témoins.

Les différences observées, toujours faibles dans le cas du chlorhydrate peu tensio-actif avec un maximum de 0,2 dyne, peuvent atteindre 2 dynes avec le citrate et le phénylbutyrate à 5 %, et 8 dynes avec les solutions de gluconate à 5 % après 20 minutes. Pour une même concentration les différences entre les tensions superficielles des solutions additionnées de poudre de verre et celles de leurs témoins varient avec le temps. En général, les différences maxima s'observent entre 2 heures et 24 heures, et le plus souvent à ce dernier intervalle. Au contraire, pour l'isobutyrate et surtout le phénylpropionate, les tensions superficielles des solutions additionnées de poudre de verre, d'abord égales ou légèrement supérieures à celles des solutions témoins, leur deviennent très souvent inférieures à partir de 2 ou 24 heures. Il semble difficile d'expliquer cette anomalie.

Si nous examinons maintenant les résultats obtenus avec agitation, nous observons d'abord que les tensions superficielles ainsi trouvées, sont toujours plus élevées avec le citrate, le gluconate et le phénylbutyrate, que les tensions superficielles correspondantes trouvées sans agitation. Ce résultat semble normal puisque le temps de formation des couches orientées à la surface des solutions est réduit à 2 minutes.

Dans le cas du chlorhydrate, l'agitation ne semble pas influencer les valeurs des tensions superficielles. Enfin, les solutions de phénylpropionate et surtout celles d'isobutyrate présentent souvent après agitation des tensions superficielles plus basses, que celles trouvées sans agitation. Ce phénomène est surtout sensible pour les solutions mises en contact avec la poudre de verre ; il est très peu marqué avec les solutions témoins.

2° Nous étudions ensuite l'influence de la stérilisation et de la conservation sur nos solutions mises en ampoules, en tenant compte du jaunissement, des variations du p H. et des modifications éventuelles des tensions superficielles.

A. — A 120° seul le phénylpropionate ne subit aucun jaunissement aux quatre concentrations étudiées. Les solutions de

citrate ne sont teintées qu'à la concentration de 5 %. C'est avec les chlorhydrate, gluconate, isobutyrate et phénylbutyrate que le jaunissement atteint sa plus grande intensité. Il est encore très sensible à la concentration de 1 %.

A 100° les colorations sont nettement moins intenses, mais existent encore pour les mêmes concentrations des mêmes sels. A 70° seules les solutions à 5 % de gluconate, isobutyrate et phénylbutyrate restent légèrement teintées.

Le phénylpropionate apparaît donc comme le sel le plus stable pendant la stérilisation.

La conservation n'augmente pas sensiblement ce jaunissement, excepté pour les ampoules de Gluconate et de Phénylbutyrate, qui deviennent colorées à la concentration de 0,25 % pour les ampoules chauffées à 120° et 100°. Avec le phénylbutyrate on constate, en outre, un dépôt huileux sur les parois des ampoules à 5 % et 1 %, après intervalle de 7 mois.

B. — Les mesures de p H., faites sur des ampoules âgées de 10 jours, montrent des modifications nettes pour la plupart de nos sels. Le chauffage à 120° produit une acidification pour toutes nos solutions à l'exception de celles du phénylbutyrate. A 5 %, cette baisse du p H. atteint : 0,7 pour le chlorhydrate, 0,4 pour le citrate, 0,7 pour le gluconate, 0,7 pour l'isobutyrate, et 0,7 également pour le phénylpropionate.

Les solutions chauffées à 70° et à 100° ont des p H. intermédiaires entre ceux des solutions non chauffées et ceux des solutions stérilisées à 120°. Mais les différences sont relativement faibles entre les effets produits par les trois températures de chauffage, et peuvent s'annuler, par exemple, pour le phénylpropionate.

La conservation pendant 7 mois n'a aucune influence sur les solutions de chlorhydrate et de citrate. Elle provoque une très faible alcalinisation des solutions des sels d'acides à noyau benzénique, et augmente, au contraire la baisse du p H. pour les citrate et gluconate. Cette acidification atteint pour les solutions à 5 % : 0,3 pour le gluconate et 0,4 pour le citrate.

C. — Les tensions superficielles des solutions, renfermées dans nos ampoules, ont été mesurées au tensiomètre après vieillissements de 10 jours et de 7 mois.

Les solutions de chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylamino-éthanol demeurent aussi peu tensio-actives après stérilisation et conservation qu'elles l'étaient auparavant.

Les tensions superficielles des solutions de citrate subissent une diminution du fait de la stérilisation (à 5 % passage de 69,8

dynes à 68,4 dynes). Ni la température, ni le vieillissement n'ont d'influence nette.

Les solutions de gluconate subissent du fait de la stérilisation de leur tensio-activité une diminution d'autant plus marquée que le chauffage a été effectué à plus haute température. A 5 % la tension augmente de 68,8 d'ynes à 20°, à 69 dynes à 70°, à 72,2 dynes à 100°, et à 72,4 dynes à 120°. La conservation fait disparaître presque totalement les restes de la tensio-activité de ces solutions. Ce phénomène vient confirmer l'hypothèse d'une modification chimique de ce sel en solution aqueuse, hypothèse qui nous avait été suggérée par les variations des tensions superficielles interdisant l'établissement de l'équilibre tensio-actif dans les limites d'une semaine.

Il semble que les solutions d'isobutyrate soient altérées par l'accroissement de la température de stérilisation, car les tensions baissent depuis 68 dynes à 20° jusqu'à 63 dynes à 120°, avec des tensions moyennes de 67,2 dynes à 70° et 65,8 à 100°, pour les solutions à 5 %. La conservation provoque une légère atténuation de ce phénomène, la tension superficielle augmentant d'autant plus que la baisse initiale avait été plus forte (1,4 dyne à 5 % pour les solutions portées à 120°).

La tension superficielle des solutions de phénylpropionate baisse après chauffage d'autant plus que celui-ci est plus intense. A 120° la tension passe de 57,7 dynes à 54 dynes pour les solutions à 5 %, et à 54,4 dynes après vieillissement de 7 mois. La conservation a peu d'influence sur les valeurs des tensions superficielles.

Le phénylbutyrate est le sel le moins sensible aux effets de la stérilisation. Il se produit une faible chute de tension superficielle aussitôt après la stérilisation : 2 dynes à 5 % pour un chauffage à 120°, la tension superficielle passant de 51 à 49 dynes. L'augmentation de tension produite par la conservation est souvent nulle, et toujours très faible.

Il faut remarquer que la poudre de verre ne possède pas d'action nette sur la tension superficielle des solutions ainsi conservées. Sa présence n'empêche pas la chute de tension, due à la stérilisation, et l'augmentation de tension qu'elle peut provoquer pendant les 7 mois de vieillissement est de très faible importance.

En résumé, il se produit donc une diminution de la tension superficielle après stérilisation, exception faite pour le gluconate qui perd une partie de sa tensio-activité. En général cette diminution est d'autant plus forte que la température atteinte est plus élevée.

L'effet de la conservation sur les tensions superficielles des

solutions des sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol est en général l'inverse de celui de la stérilisation. Les chlorhydrate et citrate sont pratiquement insensibles à son action. Pour tous les autres sels il se produit une augmentation de la tension superficielle, très faible pour le phénylbutyrate, faible pour le phénylpropionate, un peu plus forte pour l'isobutyrate et très marquée pour le gluconate dont la tensio-activité disparaît complètement.

D. — Les dosages de la base « Novocaïne » montrent aussi la faiblesse de l'adsorption sur les surfaces de verre. En effet, les différences, observées entre les titres des solutions préparées extemporanément et ceux des solutions stérilisées et conservées, sont toujours très petites. Aucune variation pour le chlorhydrate, citrate et phénylpropionate, diminution de 1 pour 40 pour les gluconate et isobutyrate ; par contre destruction de 1/12^e avec le phénylbutyrate dont les solutions sont visiblement altérées, puisqu'il se produit un dépôt huileux sur les parois des ampoules.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de nos mesures, il résulte que l'adsorption à l'interface liquide-solide est peu considérable avec les sels de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. En effet les mesures des tensions superficielles des solutions mises en contact avec des billes de verre ou de la poudre de verre ne font ressortir qu'une augmentation de tension superficielle rarement supérieure au 1/50^e de la tension initiale.

L'amplitude de cette adsorption n'est en aucune façon comparable, à celle qu'avait constatée LECOMTE DU NOUY avec l'oléate de sodium, puisqu'elle ne diminue pas d'une quantité apparente le nombre des molécules susceptibles de s'orienter en couches dirigées vers la surface de la solution pour en déterminer la tension superficielle.

En général, les sels d'acides à noyau benzénique se montrent les moins sensibles, à l'augmentation des surfaces de contact avec le verre. La diminution de la tensio-activité ne devient importante qu'avec le gluconate, surtout lorsqu'il est mis en contact avec la poudre de verre. L'agitation ne favorise pas l'adsorption sur la poudre de verre.

Les études des tensions superficielles, du p H., et le dosage de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol montrent que les chlorhydrate et phénylpropionate sont les sels les plus stables pendant la stérilisation et la conservation.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail nous avons déterminé les tensions contre l'air et à l'interface contre l'huile, des solutions aqueuses de divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (le chlorhydrate étant la Novocaïne) ; et nous avons cherché à établir les relations susceptibles d'exister entre ces mesures physiques et les activités anesthésiques des solutions.

Nous avons également étudié les variations des tensions superficielles et interfaciales sous l'influence des concentrations et des temps de conservation. Enfin, nous avons essayé de montrer par des mesures de la tension superficielle, quelle pouvait être l'importance de l'adsorption des substances, mises en expérience, sur la surface des verres en contact avec nos solutions.

La stabilité des différents sels de la base « Novocaïne » en solution aqueuse pendant la stérilisation et le vieillissement, a été étudiée au moyen des variations du p.H. et des tensions superficielles qui peuvent se produire.

1^o Mesures des tensions superficielles

Nous avons utilisé, pour l'ensemble de nos mesures, le tensiomètre de LÉCOMTE DU NOUY. En même temps, la pipette de DUCLAUX a été employée pour les déterminations des tensions dynamiques, sur les solutions extemporanées ou récemment agitées.

Les sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, retenus pour nos essais, sont les suivants : chlorhydrate, citrate, gluconate, isobutyrate, benzoate, phénylacétate, phénylpropionate, phénylbutyrate.

Après avoir indiqué les précautions à prendre pour obtenir des mesures exactes, nous avons insisté sur les conditions dans lesquelles nous étions autorisés à préparer des solutions diluées à partir d'une solution mère, pour que celles-ci présentent des tensions superficielles identiques à celles de solutions extemporanées de mêmes concentrations.

a) Nous avons suivi, par des mesures de tensions superficielles, la neutralisation d'une solution de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol par un acide tensio-actif (acide phénylpropionique) et par un acide inactif (acide chlorhydrique), et la neutralisation d'une solution d'acide phénylpropionique par de la soude. L'addition d'acide chlorhydrique ou de soude aux solutions tensio-actives

fait disparaître entièrement la tensio-activité. Au contraire, la neutralisation de la base « Novocaïne » par l'acide phénylpropionique donne naissance à un sel conservant une nette tensio-activité.

b) Nos premiers résultats ont été obtenus avec des solutions renfermant pour tous les sels ; 0,0866 gr. de p. aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol pour 100 cc. Nous avons ainsi remis en évidence l'existence du groupe très homogène des sels d'acides à noyau benzénique, dont l'activité de surface est considérablement augmentée. Inversement nous pouvons placer dans le groupe des dérivés peu tensio-actifs des sels, aussi dissemblables chimiquement, que les chlorhydrate, citrate et gluconate. L'isobutyrate sert d'intermédiaire entre ces deux groupes.

c) L'influence des variations de la concentration sur la valeur de la tension superficielle a été étudiée en examinant les solutions de nos différents sels à des titres compris entre « 0,0078 % » et « 5 % ». Les mesures ont été faites simultanément au tensiomètre et à la pipette de DUCLAUX. Les deux techniques donnent des résultats très voisins. A l'exception du phénylbutyrate, plus rapidement et plus fortement tensio-actif, c'est au voisinage de la concentration de « 0,5 % » que la tensio-activité de nos sels commence à se manifester. A « 1 % » les tensions superficielles s'établissent comme suit : chlorhydrate 63,8 dynes, citrate 73 dynes, gluconate 72,4 dynes, isobutyrate 71,5 dynes, benzoate 71,1 dynes, phénylacétate 70,9 dynes, phénylpropionate 68, 3 dynes, phénylbutyrate 61,8 dynes.

Les chutes de tension ne se poursuivent pas avec la même intensité quand les concentrations augmentent, car à « 5 % » les nouvelles valeurs sont : chlorhydrate 72,8 dynes, citrate 69,4 dynes, gluconate 61,2 dynes, isobutyrate 66 dynes, benzoate 61, 3 dynes, phénylacétate 60,9 dynes, phénylpropionate 59,7 dynes, phénylbutyrate 50, 4 dynes.

Des groupes que nous avons distingués, seul subsiste donc, à forte concentration, celui des sels d'acides à noyau benzénique, bien que la tension beaucoup plus basse du phénylbutyrate l'individualise nettement. L'isobutyrate est encore intermédiaire entre ce groupe et le chlorhydrate inactif ; mais le citrate et le gluconate présentent à ces concentrations de fortes chutes de tension superficielle.

d) Nous avons été conduit pour déterminer l'influence du temps sur les tensions superficielles des solutions de nos divers sels à remplacer la conception due à LÉCOMTE DU NOUY, de la tension statique après 2 heures, par celle plus générale de « l'équilibre tensio-actif ». Pour cela nous poursuivons nos mesures jusqu'à ce que la tension superficielle devienne constante, ce qui demande toujours

quelques jours. A certaines concentrations, nous essayons en outre de déterminer l'influence des agitations sur les tensions superficielles des solutions vieilles.

Le vieillissement produit toujours un accroissement de la chute de la tension superficielle. Mais l'influence du temps est faible sur les solutions de chlorhydrate et d'isobutyrate, et la baisse produite est toujours annulée par agitation. Avec les solutions des sels d'acides à noyau benzénique « l'équilibre tensio-actif est atteint après 4 à 5 jours. La chute de tension est relativement plus forte pour les benzoate et phénylacétate que pour les phénylpropionate et phénylbutyrate. Son maximum se produit pour les concentrations comprises entre 2% et 1% avec une amplitude moyenne de 4 ou 5 dynes pour les premiers sels, de 4,7 dynes pour le phénylpropionate et de 3 dynes pour le phénylbutyrate.

L'influence de la concentration devient considérable sur les solutions de citrate et de gluconate. La chute de tension superficielle est très rapide pour les solutions de citrate, car elle est presque totale en 24 heures avec une amplitude d'autant plus grande que les concentrations sont plus fortes : 9 dynes à 5%. C'est après 72 heures que la baisse de tension est maxima : 10,6 dynes à 3%, pour les solutions de gluconate. Après ce temps il se produit une augmentation de la tension superficielle, qui se continue lentement sans que nous puissions en déterminer l'arrêt. L'influence de l'agitation est importante (7,6 dynes de remontée) au début des expériences, mais elle baisse rapidement pour n'être pas plus importante qu'avec les autres sels.

e) Il semble difficile de trouver un rapport constant entre les tensions superficielles des solutions de nos divers sels et leurs activités anesthésiques. On peut seulement remarquer que le groupe des sels d'acide à noyau benzénique, qui est le plus actif physiologiquement, est aussi le plus tensio-actif.

L'hypothèse de TRAUBE, selon laquelle les anesthésiques provoquent d'autant plus facilement la narcose, qu'ils sont plus tensio-actifs, ne trouve donc ici qu'une vérification partielle.

2° Mesures des tensions interfaciales

Nos expériences ont été effectuées avec le tensiomètre ordinaire de LECOMTE DU NOUY à l'interface des solutions aqueuses et de l'huile d'olive neutralisée. Nous comptons aussi le nombre de gouttes fourni par 5 cc. de solution s'écoulant de la pipette de DUCLAUX dans l'huile d'olive.

a) L'influence de l'acide combiné au p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol est semblable à celle que nous avons constatée pour les tensions superficielles contre l'air. Les tensions interfa-

ciales des chlorhydrate, citrate et gluconate sont presque identiques à la concentration de 1%. Celle de l'isobutyrate est encore intermédiaire entre celles-ci et les tensions interfaciales du benzoate et de ses homologues, qui sont de beaucoup les plus basses.

Mais ici les solutions de chlorhydrate, citrate et gluconate ne sont plus inactives ou très faiblement tensio-actives, car les tensions interfaciales sont abaissées d'environ 2 dynes, soit plus du 1/10^e de la tension initiale eau-huile d'olive.

Cette chute de la tension interfaciale reste encore sensible aux faibles concentrations pour lesquelles les abaissements de la tension superficielle sont nuls. Pour les sels les plus tensio-actifs une certaine activité à l'interface contre l'huile se manifeste encore à la concentration la plus faible de 0,0078%.

Les rapports existant entre les abaissements des tensions interfaciales des différents sels étudiés, à la concentration de 1% se conservent approximativement à toutes les autres dilutions.

b) Pour des raisons d'ordre matériel, nous avons été obligé de limiter nos mesures, dans le temps, à 2 heures avec une expérience intermédiaire après 20 minutes de repos. A la concentration de 1/128% le gluconate reste, dans ces conditions, le seul sel inactif alors que les autres sels ont des solutions aux tensions interfaciales comprises entre 15 dynes pour le chlorhydrate et 11,8 dynes pour le phénylbutyrate. Il est très probable que les tensions interfaciales, déjà fortement abaissées après 2 heures, doivent continuer à diminuer sous l'influence du temps pour tendre vers des valeurs très basses, voisines du zéro.

c) Une confirmation des théories de TRAUBE, qui attribue un rôle primordial, dans la narcose, aux tensions interfaciales, peut être trouvée dans la similitude qui existe entre les rapports des activités anesthésiques des diverses solutions et les abaissements de leurs tensions interfaciales. Différentes mesures biologiques permettent de classer les sels essayés selon les séries suivantes, l'activité du chlorhydrate étant prise comme unité : sciatique de la grenouille : Citrate 0,12 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 5 ; épinoche : Citrate 0,5 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2 ; feuilles d'Elodéa Canadensis : Citrate 0,63 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2. La concordance est remarquable entre les deux dernières séries et celle trouvée pour les tensions interfaciales de ces trois sels après 20 minutes : Citrate 0,54 - Chlorhydrate 1 - Phénylpropionate 2,25.

Signalons enfin la très forte baisse de tension interfaciale des solutions de citrate entre 20 minutes et 2 heures, les rapports établis après 20 minutes devenant : Chlorhydrate 1 - Citrate 1,1 - Phénylpropionate 2.

3° Mesures des tensions superficielles après adsorption contre le verre.

Les verres choisis sont des pyrex d'excellente qualité. Les surfaces de contact sont augmentées par l'addition de billes de verre ou de poudre de verre. Les expériences ont été poursuivies jusqu'à obtention de « l'équilibre tensio-actif » avec les billes de verre, et pendant 48 heures avec la poudre de verre.

L'adsorption sur le verre est peu importante, car l'augmentation produite de la tension superficielle ne dépasse jamais 1 dyne. Seul le gluconate fait exception avec une augmentation de 3 dynes en présence de billes de verre et de 7,1 dynes avec de la poudre de verre.

Nous avons complété ces essais par des mesures de tensions superficielles sur des solutions stérilisées à des températures variables dans des ampoules en présence de poudre de verre. Les mesures ont été renouvelées sur les mêmes solutions vieilles de 7 mois. Ces expériences ont été complétées par des contrôles du p H.

En général, la stérilisation et le vieillissement n'affectent que peu les tensions superficielles des solutions conservées en ampoules. Pourtant le chauffage à 120° amène une disparition complète de la tensio-activité des solutions de gluconate, et au contraire, un abaissement de la tension superficielle des solutions d'isobutyrate.

Le p H. baisse pour tous nos sels sans que la température de stérilisation ait une influence très nette.

Toutes les conclusions sur la faible influence de l'adsorption sur les surfaces de verre sont confirmées par des dosages de la base p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Aucune diminution sensible dans la concentration des solutions n'a pu être mise en évidence, à l'exception des solutions de phénylbutyrate, chauffées et vieilles, pour lesquelles on a trouvé une disparition du 1/12^e de la quantité totale de la base.

En résumé : dans notre travail, nous avons étudié un certain nombre de sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, qui se classent, d'après leurs activités physiologiques, dans l'ordre suivant : phénylbutyrate, phénylpropionate, phénylacétate, benzoate, isobutyrate, chlorhydrate, gluconate et citrate.

Nos mesures de tensions superficielles montrent que les sels possédant un noyau benzénique dans la molécule de leur acide, sont particulièrement tensio-actifs. L'isobutyrate conserve une certaine tensio-activité, qui n'existe plus qu'aux très fortes concentrations pour les gluconate et citrate, et qui disparaît entièrement pour le chlorhydrate. La première théorie de TRAUBE sur le rôle de la tension superficielle dans le mécanisme de la narcose n'est donc confirmée qu'en partie.

Les mesures de tensions interfaciales ont été plus instructives.

Tous nos sels sont actifs à l'interface, même aux très faibles concentrations, et les rapports qui peuvent être établis entre les abaissements de tension à l'interface, sont très voisins de ceux existant entre les activités anesthésiques. La comparaison est particulièrement intéressante avec les Citrate, Chlorhydrate et Phénylpropionate. La deuxième théorie de TRAUBE, qui substitue les tensions interfaciales aux tensions superficielles comme agent déterminant de la narcose, trouve donc une confirmation dans nos expériences.

Enfin, par rapport aux propriétés physiques, que nous avons étudiées : Ph. et tensions superficielles, ce sont les Citrate, Chlorhydrate et surtout Phénylpropionate qui paraissent être les plus stables, en solutions aqueuses, vis-à-vis de la stérilisation et de la conservation.

VU :

Le Président du Jury

P. RÉGNIER.

VU :

Le Doyen

A. DAMIENS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Abdilgaard et S. A. Schou. — Die Zersetzung der Novocaïniösungen bei Sterilisierung und Lagerung.
Pharm. Act. Helv. 1935, X. p. 38.
2. J. Abelin. — Über die lokalnästhetischen und narkotischen Wirkungen des Phenyläthylamins und einiger seiner derivate.
Biochem Z. 1923. CXLI p. 458 et 470.
3. Antonow. — Sur la tension superficielle à la limite de deux couches.
J. Chim. Phys. 1907. V. p. 372.
4. C. C. Addison. — « Breaks » in interfacial curves.
Nature. 1939. CXLIV. p. 249.
5. J. W. Mc. Bain et G. P. Davies. — An experimental test of the Gibbs adsorption theorem; a study of the structure of ordinary solutions.
J. Am. Chem. Soc. 1927. IL. p. 2230.
6. F. Barillet et A. Choissard. — Evolution des tensions interfaciales au voisinage de la saturation.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1937. CCIV. p. 1418.
7. S. Bazin. — Contribution à l'action des substances toxiques sur la cellule végétale. (*Elodéa Canadensis*).
Thèse Doct. Pharm. Paris. 1941. Jouve et Cie éd. Paris.
8. C. Belcot. — La tension superficielle à la surface de séparation de deux liquides non miscibles.
Bull. Soc. Chim. 1924. XXXV. p. 685.
9. W. M. Bond et H. O. Puls. — The change of surface tension with time.
Philos. Mag. VII. 1937. XXIV p. 864.
10. W. S. Bornel, L. Byman et D. B. Keyes. — Surface tension of ethyl-alcohol mixtures.
Ind. Eng. Chem. 1940. XXXII. p. 532.
11. B. Brandi — Untersuchungen über Novokainwirkung.
Schmerz. Nark. Anästh. 1930-31. III. p. 112.
12. R. Buckley et F. G. Bitner. — Surface tension of soap solutions and its relation to the thickness of adsorbed films.
Bur. Standards J. Research. 1930. V. p. 951.
13. M. Canals et M. E. Flous. — La tension superficielle des huiles.
J. Pharm. Chim. 1934. XX. p. 241.
14. M. Canals et Ramahenina-Ranaino, — La tension superficielle des huiles médicinales et alimentaires.
J. Pharm. Chim. 1932. XVI. p. 431.
1933. XVII. p. 505.

15. J. F. Carrière. — La conduite de l'huile d'olive et de l'acide oléique envers l'eau.
Rev. Trav. Chim. XLIV. p. 121.
16. M. Chambon. — Contribution à l'étude des anesthésiques locaux. Esters tropiques de quelques amino-alcools anesthésiogènes.
Thèse Doct. Lyon. Sci. 1930. Bosc et Riou, éd. Lyon.
17. Cockett et A. Ferguson. — Surface tension of water and heavy-water.
Phil. Mag. 1939. XXVIII. p. 685.
18. W. M. Colebrook Reynolds. — Intercial tension I/ the statical measurement of interfacial tension in absolute units.
J. Am. Chem. Soc. 1921. CXIX. p. 460.
19. Czapek. — Versuche über Exosmose aus Pflanzenzellen.
Ber. Dtsch. Botan. Ges. 1910. XXVIII. p. 159.
20. D. G. Dervichian. — Tension interfaciale entre deux liquides.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1935 CCI. p. 333.
21. D. G. Dervichian et C. Clárck. — La méthode de l'anneau pour mesurer la tension superficielle.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1938. CCVII. p. 1938.
22. H. Devaux. — La mouillabilité des substances insolubles et les remarquables puissances d'attraction existant à l'interface des liquides non miscibles.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1933. CXC VII. p. 105.
23. G. Devillers. — Recherches synthétiques sur les anesthésiques locaux.
Thèse Doct. Pharm, Nancy. 1938. Jacques et Demontron, éd. Besançon.
24. R. Dubrisay. — Sur quelques phénomènes de chimie capillaire.
Bull. Doc. Chim. XXXVII. N° 8 p. 996.
25. H. E. Edgerton, E. A. Hauser et W. B. Tucker. — Studies on drop formation as révélaté by the high-speed camera.
J. Phys. Chem. 1937. XLI. p. 1017.
26. H. E. Edgerton, B. M. Holt et J. T. Cox. — Application of the high-speed notion picture camera to research on the surface tension of liquids.
J. Phys. Chem. 1936. XL. p. 973.
27. R. Fabre. — L'adsorption en biologie.
J. Pharm. Chim. 1930. II. p. 529.
28. A. Ferguson. — The measurement of the surface tension of a small quantity of liquid.
Proc. Phys. Soc. London. 1923. XXXVI. p. 37.
29. A. Ferguson et P. E. Dawson. — A modification of the capillary-tube method for the measurement of surface-tension.
Trans. Faraday Soc. 1922. XVII. p. 384.

30. A. Ferguson et S. J. Kennedy. — The measurement of the surface-tension by the capillary-tube method.
Proc. Phys. Soc. London, 1932. XLIV. p. 511.
31. A. Fieyre. — Contribution à l'étude du passage des solutions anesthésiques locales à travers les membranes inertes. (Influence de l'acide qui salifie les bases alcaloïdiques).
Thèse Doct. Pharm. Paris, 1940. Jouve et Cie, éd. Paris.
32. L. S. Fodsick H. L. Hansen et C. A. Draystedt. — The variation of anesthetic efficiency of Procaine hydrochloride and Procaine borate with P. H.
Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 1930. XXVII. p. 529.
33. L. Fourault. — Contribution à l'étude des modifications du pouvoir anesthésique des solutions de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sous l'influence de la stérilisation et de la conservation.
Thèse Doct. Pharm. Paris, 1941. Jouve et Cie. éd. Paris.
34. E. Fourneau et Pujol. — Etude sur les amino-alcools. Homologues de la Novocaïne.
Bull. Soc. Chim. 1922. XXXI. p. 424.
35. E. Fourneau et M^{me} Rainart. — Amino-alcools 1. 3. à fonction alcoolique secondaire.
Bull. Soc. Chim. 1919. XXV. p. 364.
36. E. Fourneau et Samdeahl. — Sur deux nouvelles séries d'anesthésiques locaux dérivés de la Pipérazine.
Bull. Soc. Chim. 1930. LVI. p. 1323.
37. B. B. Freud et H. Z. Freud. — A theory of the ring method for the determination of surface tension.
J. Am. Chem. Soc. 1930. LII. p. 1772.
38. D. M. Gains et W. M. D. Harkins. — The drop-weight method for the détermination of surface-tension. Effect of the inclination of the tip on the drop-weight.
J. Am. Chem. Soc. 1930. LII. p. 1217.
39. J. H. Gardner et J. Semb. — The relation of p H. and surface tension to the activity of local anesthetics.
J. Pharmacol. 1935. LIV. p. 309.
40. E. Geelhorn. — Neuere Ergebnisse des Physiologie.
1926. Leipzig, F. C. W., Vogel éd.
41. E. Geelhorn et J. Régnier. — La perméabilité en physiologie et en pathologie générale.
1936. Paris, Masson éd.
42. A. J. Gillet. — Action pharmacodynamique variable des sels d'alcaloïdes suivant la nature de l'acide salifiant. Applications aux anesthésiques locaux et à la morphine.
Thèse Doct. Méd. Paris, 1941. Le François éd. Paris.

43. H. Gissel. — Über die Abhängigkeit des Novokainwirkung von der Art und Reaktion des Lösungsmittels.
Schmerz. Nark. Anästh. 1929-30. II. p. 203.
44. J. M. Gohlen. — Interfacial tension as a function of the concentration of colloidal solutions.
J. Biol. Chem. 1929. LXXXIV. p. 543.
45. O. Gros. — Über Narkotika und Lokalanästhetika.
Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 1912. LXVII. p. 126.
46. O. Gros. — Über die Beständigkeit der basen der Lokalanästhetica in lösung.
Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 1912. LXVII. p. 126.
47. J. Guénin. — Contribution à l'étude du gonflement des gels en présence des solutions alcaloïdiques (influence de l'acide qui salifie les bases anesthésiques locales).
Thèse Doct. Pharm. Paris. Jouve et C^{ie} éd Paris.
48. W. D. Harkins. — The shapes of drops and the determination of surface-tension.
J. Phys. Chem. 1929. XXXIII. p. 1217.
49. W. D. Harkins et F. E. Brown. — Determination of surface-tension (free surface-energy) and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method.
J. Am. Chem. Soc. 1919. XLI. p. 499.
50. W. D. Harkins, F. E. Brown et E. C. H. Davies. — The structure of the surfaces of liquids, and solubility as related to the work done by the attraction of two liquids surfaces as they approach each other.
J. Am. Chem. Soc. 1917. XXXIX. p. 354.
51. W. D. Harkins et H. F. Jordan. — Electrical relations at surfaces, the spreading of liquids, the thickness of surface films and the drop-weight and ring method for the determination of the surface-tension.
J. Am. Chem. Soc. 1929.
52. W. D. Harkins et H. F. Jordan. — A method for the determination of surface tension from the maximum pull on a ring.
J. Am. Chem. Soc. 1930. LII, p. 1751.
53. H. Hartridge et R. A. Peters. — Surface tension of oil-water interface.
Proc. Physiol. Soc. J. Physiol. 1921. p. 54.
54. R. L. Howard et T. Sollmann. — Interfacial tension of some aqueous solutions against oils, as corrected for specific gravity.
J. Phys. Chem. 1924. XXVIII. p. 1291.
- 54 bis M. Hublot. — Méthodes de mesure des tensions de surface et en particulier de la tension interfaciale.
Thèse Doct. Pharm. Paris 1943. — Lucien Caro Imp Paris.

55. R. Jacquot et A. Lindenberg. — Etude de la répartition des alcools de la série grasse entre le milieu extérieur et l'eau des tissus d'animaux aquatiques. — Poids moléculaires et tension-activité.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1939. CCVIII. p. 2020.
56. L. Jendrassik. — Beeinflussung der Oberflächenspannung adsorption.
Biochem Z. 1926 IL. p. 169.
57. J. H. Johlin. — Ring method of surface-tension measurement.
Science. 1926. LXIV. p. 93.
58. H. Junker. — Fehlerquellen und Ungenauigkeiten bei Oberflächenspannungsmessungen mittels der Trorfapparate.
Kolloid Z. 1930. LII. p. 231.
59. O. Kamm. — Relation between chemical constitution and physiological action in local anesthetics. I/Homologs of Procaine.
J. Am. Chem. Soc. 1920. XLII. p. 1030.
60. K. Kiesel.
Deut. Tierarztl. Wochsehr. 1924. XXXII. p. 697.
61. P. H. King, J. Love-Hall, A. C. Andrews et H. L. Cole. — Adsorption and narcotic action.
J. Pharmacol. 1930. XL. p. 275.
62. W. Kopaczewski. — La tension superficielle et la narcosé.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1922. CLXXIV. p. 321.
63. W. Kopaczewski. — Traité de Biocolloïdologie.
Tome I. Fascicule III. 1930. Gauthier-Villard éd. Paris.
64. W. Kopaczewski. — Problem of aging ; resurches on colloids.
Protoplasma. 1938. XXX. p. 291.
65. N. V. Lazarew, I. N. Lawrow et A. P. Matwejew. — Über die Polarität der Moleküle, die Grenzflächenaktivität und die Theorien der Narkose.
Biochem Z. 1930. CCXVII. p. 454.
66. Lecomte du Nouy. — Equilibres superficielles des solutions colloïdals. 1927.
Masson et C^{ie}, éd. Paris.
67. A. J. Leser. — The effect of quantity on the intensity and the duration of local anesthesia determined by a new test.
J. Pharmacol. 1940. LXVIII. p. 42.
68. A. Lesure. — Stérilisation à l'autoclave des solutions aqueuses de chlorhydrate de cocaïne pour injections hypodermiques.
J. Pharm. Chim. 1908. XXVII. p. 526.
69. A. Lottermoser et E. Giese. — Messungen der Oberflächenspannung von Lösungen der Kalium und Lithiumsalze höherer Fettsäuren mit der Ringabris method.
Kolloid Z. 1935. LXXIII. p. 1552.

70. A. Löwen. — Vergleichende Untersuchungen über die örtliche Wirkung von Kokain, Novokain, Alypin und Stovain auf motorische Nervenstämmе.
Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 1907. XXXIV. p. 535.
71. Lynn et Lofgren. — The relationship between chemical constitution and physiological action in local anesthetics.
I / Homologs of Procaïne.
J. Am. Chem. Soc. 1920. XLII. p. 1030.
72. R. Macy. — Surface-tension by the ring-method. Applicability of the Du Nouy apparatus.
J. Chem. Education. 1935. XII. p. 573.
73. K. H. Meyer. — The theory of Narcosis.
Trans. Faraday Soci. 1937. XXXIII. p. 1062.
74. H. Mouquin et S. Natilson. — Une micro-méthode pour mesurer la tension superficielle.
J. Phys. Chim. 1931. CXIX. p. 1483.
75. V. Naggiar. — Mesure de la tension superficielle.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1938. CCVI. p. 1882.
76. F. J. Nellenstuyt. — Theoretical considerations relative to capillary rise, wetting phenomena and Antonow's rule.
Chem Weekblad.
77. G. Orban et L. Reiner. — Fehlerquellen und Berechnung bei den Messung der Oberflächenspannung mit der Ringmethode und Mikrowaage.
Biochem Z. 1929. CCXI. p. 487.
78. S. Pavlitsch. — Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen II/ über die Berechnung Oberflächenspannung aus dem Trorfengeweicht.
Z. Physik. Chem. 1928. Abt. A CXXXVIII. p. 399.
79. M. Picon et A. Mangeot. — Capillarité. Mesures relatives simples des tensions superficielles par un tube capillaire.
Compte Rend. Ac. Sci. 1941. CCXII. p. 189.
J. Pharm. Chim. 1942. IX. p. 145 et 193.
80. J. R. Pouud. — Interfacial tensions between organic liquids and water or aqueous solutions.
J. Phys. Chem. 1926, XXX. p. 791.
81. G. Protz. — Über die Wirkung einiger anästhetikachlorude und deren Mischungen mit Natrium bikarbonat auf die Froschaut.
Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 1920. LXXXVI. p. 238.
82. J. Régnier. — Essais de mesures de l'anesthésie produite sur les terminaisons nerveuses (cornée, muqueuse linguale), par les anesthésiques locaux.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1924. CLXXVII. p. 354).
Bull. Sci. Pharm. 1924. XXXI. p. 513.

83. J. Régnier. — Méthode de mesures de l'activité des anesthésiques locaux
Thèse Doct. Méd. Paris. 1929. A. Bruiliard, éd. St-Dizier.
84. J. Régnier. — De l'influence exercée par les acides salifiant les bases alcaloïdiques sur l'activité physiologique de ces bases.
Compt. Rend. 1^{er} Congrès international de l'union thérapeutique. Berne. 19 22 mai 1937.
85. J. Régnier et R. David. — Influence de l'acide salifiant les bases anesthésiques locales sur l'activité anesthésique des différents sels.
Anest. Analg. 1935. I. p. 285.
86. J. Régnier et R. David. — Etude de l'activité des divers sels de Cocaïne.
J. Pharm. Chim. 1935. XXII. p. 16.
87. — J. Régnier et R. David. — Etude de quelques propriétés physico-chimiques de solutions aqueuses équivalentes en base (p. aminobenzoyldiéthyl-aminoéthanol, base de la Novocaïne) préparées avec des acides divers. Mesure de la tension superficielle.
Anest. Analg. 1938, IV. N° 4,
88. J. Régnier et R. David. — De la tension superficielle de divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (base de la Novocaïne) en solutions aqueuses équivalentes en base.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1938, CXXVII. p. 1223.
89. J. Régnier, R. David et S. Bazin. — Etude de l'action qu'exerce le chlorhydrate de cocaïne sur les cellules d'Elodéa Canadensis. Mise en évidence d'une « action toxique potentielle ».
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXI. p. 227.
90. J. Régnier R. David et S. Bazin. — Influence de l'acide combiné à la Cocaïne sur l'action exercée par cet alcaloïde sur les feuilles d'Elodéa Canadensis. Quelques remarques sur les « actions toxiques potentielles ».
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXI. p. 130.
91. J. Régnier, R. David et P. Jean. — Etude de la fixation par le charbon, en fonction du temps, du chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (Novocaïne). Dosages de la base et de l'acide.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1941. CXXXV. p. 133.
92. J. Régnier, R. David et P. Jean. — Etude de la fixation par le charbon, en fonction des concentrations, du chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (Novocaïne). Dosages de la base et de l'acide.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1941. CXXXV. p. 133.
93. J. Régnier, R. David et P. Jean. — Etude comparative des adsorptions du p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à partir des différents sels de cette base : chlorhydrate, citrate, et phénylpropionate.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1941. CXXXV. p. 185.

94. J. Régnier, R. David et R. Sitri. — De l'action du chlorhydrate de Cocaïne sur *Gastérostéus Aculéatus* (épinoche). Influence de divers facteurs expérimentaux.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1938. CXXXI. p. 479.
95. J. Régnier, R. David et R. Sitri. — De l'action du chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sur *Gastérostéus Aculéatus* (épinoche). Influence de divers facteurs expérimentaux.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1938. CXXXI. p. 479.
96. J. Régnier, R. David et R. Sitri. — De l'influence de l'acide combiné au p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sur l'action narcotique exercée par cette base sur *Gastérostéus Aculéatus* (épinoche).
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXI. p. 726.
97. J. Régnier, R. Delange et R. David. — De l'influence de l'acide combiné à la base sur le pouvoir anesthésique de différents sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1936. CCII. p. 591.
98. J. Régnier, R. Delange et R. David. — De quelques nouveaux sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Variations du pouvoir anesthésique suivant l'acide utilisé. Essais cliniques.
J. Pharm., Chim. 1936. XXIII. p. 494.
99. J. Régnier, R. Delange et R. David. — Des propriétés anesthésiques de nouveaux sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Utilisation clinique du phénylpropionate, et de l'isobutyrate.
Anest. Analg. 1936. II. p. 267.
100. J. Régnier, et A. Quevauvillier. — Influence du vieillissement et de la stérilisation sur le pouvoir anesthésique de deux sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (chlorhydrate et phénylpropionate).
Anest. Analg. 1935. I. p. 285.
101. J. Régnier et A. Quevauvillier. — Des variations concomitantes de la chronaxie et de l'excitabilité nerveuse sous une influence pharmacodynamique. Action sur le nerf moteur de *Rana esculenta*.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1935. CCI. p. 912.
102. J. Régnier et A. Quevauvillier. — Influence de la suppression des électrolytes dans les liquides de conservation sur les valeurs des paramètres de l'excitabilité et sur la résistance au courant galvanique du nerf moteur de *Rana esculenta*.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1936. CCII. p. 1617.
103. J. Régnier et A. Quevauvillier. — Comparaison de l'activité anesthésique sur le nerf moteur de *Rana esculenta* de deux sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, chlorhydrate, phénylpropionate.
Com. Rend. Soc. Biol. 1936. CXXII. p. 251.

- 104 J. Régner et A. Quevauviller. — Stabilisation des paramètres de l'excitabilité du tronc nerveux moteur en milieu privé d'électrolytes. Application à l'étude quantitative comparée du chlorhydrate et du phénylpropionate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.
Bull. Sci Pharm. 1936. XLIII p. 401.
105. J. Régner et A. Quevauviller. — De l'influence de la nature de l'acide sur l'action qu'exercent sur le nerf moteur, différents sels de la base Novocaïne et de Morphine ; comportement différent suivant les concentrations.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1937. CCV. p. 251.
106. J. Régner et A. Quevauviller. Différence d'action de deux sels de morphine (chlorhydrate et phénylpropionate) sur l'excitabilité du tronc nerveux moteur, en milieu privé d'électrolytes.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1937. CXXIV. p. 623.
107. J. Régner et A. Quevauviller. — Influence de l'acide combiné à la morphine sur l'activité des sels de cet alcaloïde. Action du chlorhydrate et du phénylpropionate de morphine sur l'excitabilité du tronc nerveux moteur en milieu privé d'électrolytes.
Anest. Analg. 1937. III. N° 2.
108. J. Régner et A. Quevauviller. — Variation de l'imbibition du muscle strié (gastrocnémien de *Rana esculenta* sous l'influence de solutions aqueuses de cocaïne de concentrations croissantes.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1938. CXXVIII. p. 1091.
109. J. Régner et A. Quevauviller. Comparaison de l'action exercée sur l'imbibition du muscle (gastrocnémien de *Rana esculenta* par des solutions aqueuses de divers anesthésiques locaux.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1938. CXXVIII. p. 1095.
- 110 J. Régner et A. Quevauviller. — Action de divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol sur les filaments mycéliens de *l'ascoïdea rubescens*.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXI. p. 68.
111. J. Régner et A. Quevauviller. — Comparaison des rapidités de diffusion en eau distillée, de solutions équimoléculaires de divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXII. p. 219.
112. J. Régner et A. Quevauviller. — Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques (1^{re} note). Des solutions équimoléculaires de divers sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol ne diffusent pas en eau distillée (diffusion libre) avec la même rapidité.
Bull. Sci. Pharm. 1939. XLVI. p. 498.

113. J. Régnier, A. Quevauviller et A. Fieyre. — Passage à travers une membrane inerte (cellophane) de différents sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Influence de la durée de l'expérience et de la concentration saline sur le passage du chlorhydrate (dosage de la base et du chlore).
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXII. p. 252.
114. J. Régnier, A. Quevauviller et A. Fieyre. — Passage à travers une membrane inerte (cellophane) de sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Influence de l'addition de chlorure de sodium, de la variation du p H., de celle de la température et de celle de l'épaisseur de la membrane sur le passage du chlorhydrate.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXII. p. 399.
115. J. Régnier, A. Quevauviller et A. Fieyre. — Passage à travers une membrane inerte (cellophane) de sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. Influence de l'acide combiné à la base.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXII. p. 402.
116. J. Régnier, A. Quevauviller et A. Fieyre. — Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques (2^e note). Dialyse du chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à travers la cellophane. Influence de la concentration et de la durée de l'expérience.
Bull. Sci. Pharm. 1940. XLVII. p. 15.
117. J. Régnier, A. Quevauviller et A. Fieyre. — Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques (3^e note). Modifications du passage de la « Novocaïne » à travers une membrane de cellophane, sous l'influence de l'addition de Na Cl, d'HCl, de NaOH, de la variation de la température et de celle de l'épaisseur de la membrane.
Bull. Sci. Pharm. 1940. XLVII. p. 20.
118. J. Régnier, A. Quevauviller et A. Fieyre. — Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques (4^e note). Influence de l'acide combiné à la base « Novocaïne » sur le passage de cette base à travers une membrane de cellophane.
Bull. Sci. Pharm. 1940. XLVII. p. 69.
119. J. Régnier, A. Quevauviller et P. Gavaudan. — Etude de l'action du chlorhydrate de cocaïne sur le contenu cellulaire (équilibre cytoplasme-vacuole) de l'*Ascoidea Rubescens*. Influence du p H. et de la température.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXX. p. 1540.
120. J. Régnier, A. Quevauviller et J. Guénin. — La nature de l'acide qui salifie le p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, influence l'action exercée par cette base anesthésique locale sur l'imbibition du muscle strié.
Compt. Rend. Soc. Biol. 1939. CXXXI. p. 728.

121. J. Régnier et G. Valette. — Etude du mode de fixation du chlorhydrate de cocaïne sur les fibres nerveuses.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1930. CXC. p. 1453.
122. J. Régnier et G. Valette. — Influence de la concentration des ions hydrogène sur la fixation du chlorhydrate de cocaïne par adsorption sur les fibres nerveuses.
Compt. Rend. Ac. Sci. 1931. CXCII. p. 114.
123. P. Reh binder. — Über Grenzflächenaktivität bzw.-enrgie an verschieden en Grenzflächen und deren spezifisches Adsorption-vermögen.
Biochem Z. 1927. CLXXXVII p. 19.
124. H. Rhode. — Untersuchungen über lokänasthetische Wirksamkeit bei Antipyretics Opiumalkaloiden und salzen.
Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 1921. XCI p. 173.
125. L. Leprince-Ringuet. —
Publi. Sci. Tech. Ministère air. 1934. N° LII. p. 25.
126. C. Rohmann et A. Koch. — Physikalisch-chesesch eigenschoften und lokal anästhetische Wirkung : über relative Lipoid-löcllichkeit, Oberflachenspannung und kolloid-flockung von aminoäthern der p. oxybenzoesäureester.
Ber. Arch. Pharmac. 1938. CCLXXVI. p. 189.
127. C. Rohmann et B. Scheurle. — Propriétés physico-chimiques et pouvoir anesthésique local : tension superficielle, adsorption et déplacement d'adsorption.
Bull. Soc. Chim. 1938. V. p. 342.
128. J. Satterly et L.-H. Collingwood. — Surface tensions and inter-facial tensions with an application to the problem of the plate bridge.
Trans. Roy. Soc. Can. 1931. 25. III. p. 205.
129. H. L. Schmitz et A. S. Loevenhart. — Study of two series of Procaïne derivatives with reference to the relationship between pharmacological action and chemical constitution.
J. Pharmacol. 1924. XXIV. p. 159.
130. Y. L. Shektman. — La tension superficielle des solutions en fonction de leur concentration.
Bull. Ac. Sci. Russie (En Français) Série VI. 1919. p. 657.
131. T. Sollmann. — Comparative of local anesthetics. 1° paralysis of motor nerve fibers. Direct application to the sciatic nerve of the frog.
J. Pharmacol. 1917. X. p. 379.
2° paralysis of sensory nerve fibers.
J. Pharmacol. 1918. XI p. 1.
3° anethsia of frog skin.
J. Pharmacol. 1918. XI. p. 9.
4° anesthesia of rabbitt's cornea.
J. Pharmacol. 1918. XI. p. 19.

- 132 S. Sudgen — Determination of surface-tension from the rise in capillary tube.
J. Chem. Soc. 1921. CXIX. p. 1483.
133. H. K. Surliia. — Factors influencing the duration of local anesthesia.
J. Pharmacol. 1939. LVI. p. 42.
134. A. B. Taubman. — Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle.
Z. Physik. Chem. 1932. A. CLXI. p. 141.
135. G. Taubmann et G. Jung. — Toxikologische Untersuchungen zur Praxis der Lokalanästhesie.
Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 1930. CLVI. p. 18.
136. J. Traube. — Die theorie der Narkose von H. H. Meyer, Overton, Kurt Meyer, Traube und Warburg. Erwiderung an Kurt Meyer.
Biochem Z. 1935. CCLXXIX. p. 166.
137. J. W. Trevan et E. Book. — The relation of hydrogen ion concentration to the action of the local anesthetics.
Brit. J. Exp. Path. 1927. VIII. p. 307.
138. C. I. Tsobkallo. — The influence of capillary-active substances on the effect of vagus-stimulation.
Arch. Sci. Biol. (U. R. S. S.) n° I. XLVI. p. 88. 1937. In Englisch.
139. L. J. Weber et J. Traube. — Die Anwendung des Stalagmometers zur Messung der Grenzflächenspannung flüssig/flüssig.
Biochem Z. 1930. CCXIX. p. 468.
140. J. Wulff — Deposition and surface-tension.
Nature. 1929. CXXVIII. p. 682.
-

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	Pages 9
INTRODUCTION	13
Théorie Lipoidique d'Overton-Meyer	13
Théorie Colloïdo-Chimique de Hansteen-Granner	15
Théorie de l'ultra filtration de Ruhland	15
Théorie de l'adsorption ou de la tension superficielle de Traube	15
Conclusions	19
CHAPITRE I.	
MESURES DES TENSIONS SUPERFICIELLES ET DES TENSIONS INTERFACIALES	21
Mesures des tensions superficielles	21
Méthode de la photographie des bulles d'air	25
Méthode de l'ascension capillaire	21
Méthode des gouttes	24
Méthode de l'arrachement d'un objet	27
Choix des méthodes	30
Description des appareils et de la technique opératoire	31
Méthode stalagmométrique	31
Calcul de la tension	31
Solutions employées	32
Evaporation	32
Température	32
Surface d'arrachement de la goutte	32
Orientation de l'appareil	32
Temps d'écoulement	33
Discussion des résultats	33
Méthode de l'arrachement d'un anneau	34
Description	34
Etalonnage	35
Mode opératoire	36
Température	38
Récipients	38
Propreté	38
Forme et Contenance	40
Mesures des tensions interfaciales	45
Méthode de l'ascension capillaire	46
Méthode des gouttes	46
Méthode de l'arrachement d'un objet	49

Techniques opératoires	51
Méthode stalagmométrique	51
Température	51
Surface d'arrachement de la goutte	51
Orientation de l'appareil	52
Temps d'écoulement	52
Huile employée	52
Eau distillée	53
Tension interfaciale eau-huile d'olive	54
Méthode d'arrachement d'un anneau	54
Récipients et Remplissage	55
Solvants employés	55
Tensions interfaciales eau-huile d'olive	56

CHAPITRE II

Sels employés dans nos essais.	57
Dosage de la base p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol.	58
Mesure des Ph.	59
Préparation des solutions.	59

MESURES DES TENSIONS SUPERFICIELLES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE CERTAINS SELS DE P. AMINO BENZOYL- DIÉTHYLAMINOÉTHANOL.

66

Influence de l'acide salifiant la base p. aminobenzoyl- diéthylaminoéthanol sur les tensions superficielles des solutions	66
Considérations sur l'origine de la tensio-activité de quelques sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol	68
Neutralisation de l'acide phénylpropionique par la soude	69
Neutralisation de la base p. aminobenzoyldiéthyl- aminoéthanol par l'acide chlorhydrique	70
Neutralisation de la base « Novocaïne » par l'acide phénylpropionique.	71
Conclusions.	72

Mesures des tensions superficielles des solutions aqueuses de certains sels de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol. — Influence des concentrations.	73
Discussion des résultats	79
Conclusions	80

Influence des concentrations et du temps de conserva- tion des solutions de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol sur leurs tensions superficielles.	81
Influence de l'agitation	82
Représentation graphique.	92
Discussion des résultats	97

Chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	97
Citrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthano- l	97
Gluconate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	97
Isobutyrate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	98
Benzoate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	99
Phénylacétate de p. aminobenzoyldiéthylami- noéthanol	99
Phénylpropionate de p. aminobenzoyldiéthyl- aminoéthanol	99
Phénylbutyrate de p. aminobenzoyldiéthylami- noéthanol	100
Conclusions.	101

CHAPITRE III.

MESURES DES TENSIONS INTERFACIALES	103
Généralités	103
Tensions interfaciales contre l'huile d'olive	104
Influence de l'acide salifiant la base de p. aminoben- zoyldiéthylaminoéthanol sur la valeur de la ten- sion interfaciale.	104
Influence de la concentration	107
Discussion des résultats.	109
Influence des concentrations et du temps de con- servation	110
Représentation graphique	116
Discussion des résultats	121
Chlorhydrate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	121
Citrate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol	121
Gluconate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	122
Isobutyrate de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol	122
Benzoate de p. aminobenzoyldiéthylaminoéthano- l	123
Phénylacétate de p. aminobenzoyldiéthylami- noéthanol	123
Phénylpropionate de p. aminobenzoyldiéthyl- aminoéthanol	123
Phénylbutyrate de p. aminobenzoyldiéthylami- noéthanol	124
Comparaison des résultats et conclusions.	124

CHAPITRE IV

TENSIONS INTERFACIALES CONTRE LE VERRE	127
Essais des verres	127
Essais chimiques	128
Essais physiques	129
Conclusions	131
Mesures des tensions superficielles des solutions aqueu- ses de certains sels de p. aminobenzoyldiéthylamino- éthanol Influence de l'adsorption sur les surfaces de verre	132
Adsorption en présence de billes de verre	133
Discussion des résultats	139
Adsorption en présence de poudre de verre.	139
Discussions des résultats	148
Conclusions	151
Conclusions générales	152

